

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

**ODREĐIVANJE HIDROKEMIJSKIH ZNAČAJKI VODE S
IZVORA NA SJEVERNIM OBRONCIMA BILOGORE U
BLIZINI KOPRIVNICE**

Diplomski rad

Tomislav Tucković

GI - 315

Zagreb, 2019.

**ODREĐIVANJE HIDROKEMIJSKIH ZNAČAJKI VODE S IZVORA NA
SJEVERNIM OBRONCIMA BILOGORE U BLIZINI KOPRIVNICE**

Tomislav Tucković

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

U okviru diplomskog rada napravljena su kabinetska, terenska i laboratorijska istraživanja vode s izvora na sjevernim obroncima Bilogore u blizini grada Koprivnice. Odrađeno je hidrogeološko kartiranje područja u svrhu identificiranja izvora vode. Ukupno je pronađeno 13 stalnih i 24 povremena izvora. Uzorkovano je devet stalnih izvora i jedna primitivna kaptaza. Na terenu je mjerena temperatura, pH i oksidacijsko-redukcijski potencijal vode. Nakon uzorkovanja, provedeno je laboratorijsko ispitivanje vode pomoću postupaka titracije i ionske kromatografije, kako bi se odredile koncentracije osnovnih iona u vodi. Određene koncentracije korištene su za određivanje hidrokemijskog tipa vode. Voda s promatranih izvora pripada Ca-Mg-HCO₃ tipu vode.

Ključne riječi: ioni, izvori, titracija, ionska kromatografija, hidrokemijske značajke

Diplomski rad sadrži: 69 stranica, 39 slika, 15 tablica, 21 referencu

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Voditelj: Prof. dr.sc. Zoran Nakić

Ocjenjivači: Prof. dr.sc. Zoran Nakić

Prof. dr.sc. Marta Mileusnić

Izv. prof. dr. sc. Jelena Parlov

Datum obrane: 15.2.2019.

**DEFINING HYDROCHEMICAL FACIES OF WATER FROM SPRINGS ON
NORTHERN BILGORA SLOPES NEAR KOPRIVNICA**

Tomislav Tucković

Graduation Thesis saved: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum engineering
Department of Geology and Geological Engineering
Pierotti street 6, 10000 Zagreb

Summary

Graduation Thesis deals with cabinet, field and laboratory research of water from springs on northern slopes of Bilogora mountain near the town of Koprivnica. Research area was hydrogeologically mapped with a goal of identifying water springs. Through mapping, 13 permanent and 24 temporary springs were found. Samples were taken from nine permanent springs and one well. Measuring of temperature, pH and oxidation reduction potential was conducted during field work. Water samples were examined in laboratory using titration and ion chromatography method to determine ion concentrations in water. Concentrations were used to define hydrochemical facies of water. Sampled water belongs to Ca-Mg-HCO₃ type of water.

Key words: ions, springs, titration, ion chromatography, hydrochemical facies

Graduation Thesis contains: 69 pages, 39 photos, 15 tables, 21 references

Language: Croatian

Graduation Thesis stored: Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Library

Supervisor: Prof. Zoran Nakić, Ph.D.

Reviewers: Prof. Zoran Nakić, Ph.D.

Prof. Marta Mileusnić, Ph.D.

Assoc. prof. Jelena Parlov, Ph.D.

Day of defense: 15th of February, 2019

Zahvala – Acknowledgements

Najveće zahvale dugujem svojoj obitelji koja me podržavala kroz ovih pet godina studiranja na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu.

Želim se i zahvaliti svom mentoru, Prof. dr.sc. Zoranu Nakiću na pomoći i usmjeravanju tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvalu dugujem i članicama komisije, Prof. dr.sc. Marti Mileusnić i Izv. prof. dr. sc. Jelena Parlov za pomoć prilikom završnih popravaka na diplomskom radu.

Također se želim zahvaliti Doc. dr. sc. Zoranu Kovaču na razradi ideje i usmjeravanju prilikom formiranja diplomskog rada i asistentu, Mag. ing. Vinku Baranašiću na pomoći u laboratoriju.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Prirodne značajke područja	2
2.1. Geografske značajke.....	2
2.2. Geomorfološke i geološke značajke	4
2.3. Hidrološke i hidrogeološke značajke	6
3. Hidrokemijske značajke	8
3.1. Kemijski sastav vode.....	8
3.2. Piperov dijagram	10
4. Terensko istraživanje	12
4.1. Rekognosciranje izvora	12
4.2. Uzorkovanje	15
5. Laboratorijsko ispitivanje	21
5.1. Titracija vodene otopine s razrijeđenom otopinom klorovodične kiseline.....	23
5.2. Ionska kromatografija.....	27
5.3. Provjera ionske ravnoteže iz podataka aniona i kationa.....	52
6. Određivanje hidrokemijskih facijesa.....	63
7. Rasprava	65
8. Zaključak	67
9. Literatura	68

Popis slika

Slika 2.1. Područje istraživanja na podlozi: (a) DOF5 i (b) TK25 prikazano u mjerilu 1:100 000.....	3
Slika 2.2. Pojednostavljena geološka karta u mjerilu 1:100 000 (Matoš, 2014) s iscrtanim područjem istraživanja	5
Slika 2.3. Pojednostavljena geološka karta u mjerilu 1:50 000 (Matoš, 2014) s iscrtanim povremenim i stalnim izvorima i vodotocima	7
Slika 3.1. Dijagrami za prikaz kemijskog sastava vode: (a) Stupičasti ; (b) Kružni ; (c) Vektorski; (d) Stiffovi dijagrami (Freeze, 1979; Halle, 2004).	9
Slika 3.2. Prikaz vodnih facijesa u Piperovu dijagramu (Freeze, 1979; Halle, 2004)	11
Slika 4.1. Lokacije svih izvora na podlozi TK25 u mjerilu 1:50 000	13
Slika 4.2. Prikaz lokacija uzorkovanja s podlogom TK25 u mjerilu 1:50 000.	16
Slika 4.3. Prikaz lokacija uzorkovanja: (a) JG-1; (b) PA-2; (c) PA-1; (d) PA-3; (e) JG-9; (f) JG-7; (g) DG-8; (h) GL-4; (i) BR-1; (j) GL-1.	17
Slika 4.4. Uređaj za mjerenje temperature, pH i oksidacijsko-redukcijskog potencijala vode <i>Hanna pH/ORP/Temperature Combo Tester</i> (HANNA instruments, 2018).	18
Slika 5.1. Boce s uzorcima za laboratorijska ispitivanja	22
Slika 5.2. Titracija: (a) Otopina klorovodične kiseline i bireta; (b) Kapaljka i pipeta; (c) Indikator metiloranž; (d) Promjena boje otopine nakon titracije	24
Slika 5.3. Filtriranje: (a) Plavi filter papir; (b) Postupak filtriranja	27
Slika 5.4. Korišteni sustav s anionskom i kationskom kolonom.....	28
Slika 5.5. Četiri faze postupka ionske kromatografije (Dionex Corporation, 2006)	30
Slika 5.6. Proces injektiranja uzorka	30
Slika 5.7. Unutrašnjost kolone s glavnim dijelovima.....	31
Slika 5.8. Primjer kromatograma s pripadajućom tablicom	31
Slika 5.9. Anioni u uzorku 6523	32
Slika 5.10. Kationi u uzorku 6523.....	33
Slika 5.11. Anioni u uzorku 6524	34

Slika 5.12. Kationi u uzorku 6524.....	35
Slika 5.13. Anioni u uzorku 6525	36
Slika 5.14. Kationi u uzorku 6525.....	37
Slika 5.16. Anioni u uzorku 6526	38
Slika 5.17. Kationi u uzorku 6526.....	39
Slika 5.18. Anioni u uzorku 6527	40
Slika 5.19. Kationi u uzorku 6527.....	41
Slika 5.20. Anioni u uzorku 6528	42
Slika 5.21. Kationi u uzorku 6528.....	43
Slika 5.22. Anioni u uzorku 6529	44
Slika 5.23. Kationi u uzorku 6529.....	45
Slika 5.24. Anioni u uzorku 6530	46
Slika 5.25. Kationi u uzorku 6530.....	47
Slika 5.26. Anioni u uzorku 6531	48
Slika 5.27. Kationi u uzorku 6531.....	49
Slika 5.28. Anioni u uzorku 6532	50
Slika 5.29. Kationi u uzorku 6532.....	51
Slika 6.1. Sučelje programske platforme GW Chart	64
Slika 6.2. Piperov dijagram s podacima za sve uzorke	64

Popis tablica

Tablica 4.1. Šifre lokacija izvora s pripadajućim koordinatama	14
Tablica 4.2. Rezultati <i>in situ</i> mjerenja s pripadajućim šiframa	19
Tablica 4.3. Kratak opis lokacija uzorkovanja	20
Tablica 5.1. Šifre uzoraka s pripadajućim laboratorijskim šiframa	21
Tablica 5.2. Rezultati izračuna koncentracije hidrogenkarbonata za svaki pojedini uzorak	26
Tablica 5.3. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6523	53
Tablica 5.4. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6524	54
Tablica 5.5. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6525	55
Tablica 5.6. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6526	56
Tablica 5.7. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6527	57
Tablica 5.8. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6528	58
Tablica 5.9. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6529	59
Tablica 5.10. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6530	60
Tablica 5.11. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6531	61
Tablica 5.12. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6532	62

1. Uvod

Na području Bilogore u blizini grada Koprivnice koji se nalazi u Koprivničko-križevačkoj županiji nalazi se velik broj izvora vode malih izdašnosti. Većina izvora je povremenog karaktera, međutim, postoji nekoliko izvora koji su stalni i u sušnom razdoblju. Iako ne postoje veći površinski tokovi vode na sjevernim obroncima Bilogore, postoji nekoliko manjih potoka koji izvire upravo na tim lokacijama. Na ovom području nalazi nekoliko sela i velik broj vinograda čiji stanovnici koriste pojavu izvora i tokova u razne svrhe. U blizini vodotoka nalaze se brojne primitivne kaptaže koje lokalno stanovništvo redovito koristi, a nekoliko kaptaža nalazi se na samim izvorima. Primitivna kaptaža je zapravo zdenac koji se sastoji od betonske cijevi ukopane do vodonosnog sloja kako bi se zahvatio vodonosnik. Voda iz ovih zdenaca vadi se pomoću vedra privezanog za lanac koji je omotan oko kolotura, iako danas mnogi ljudi koriste moderne pumpe. Iako se voda koristi pretežito za navodnjavanje, često se koristi za stočarstvo, ali i kao pitka voda. Da bi se odredilo iz kakvih naslaga voda dolazi, ali i kroz kakve naslage protječe, proveden je niz istraživanja u svrhu određivanja hidrokemijskih značajki vode.

U okviru prvog dijela diplomskog rada odrađeno kabinetsko istraživanje u svrhu proučavanja postojećih stručnih podloga i podataka o promatranom području kako bi se opisale geografske, geomorfološke, geološke, hidrološke i hidrogeološke značajke područja. Interpretacijom postojećih radova pojašnjena je pojava izvora, odnosno vodotoka i određena je mogućnost kaptiranja vode na izvorima. Također dodan je teoretski dio u kojem je pojašnjen pojam hidrokemijskih značajki kako bi provedeno istraživanje i dobiveni rezultati istraživanja bili jasniji.

Drugi dio rada odnosi se na opis istraživanja, koja su provedena kroz terenski i laboratorijski rad. U dijelu koji se odnosi na terenski rad opisuje se način rekognosciranja terena, te način identifikacije izvora i uzorkovanja. U dijelu koji se odnosi na laboratorijski rad opisana je metodologija laboratorijskog rada, korištena aparatura i metode koje su omogućile određivanje hidrokemijskih značajki.

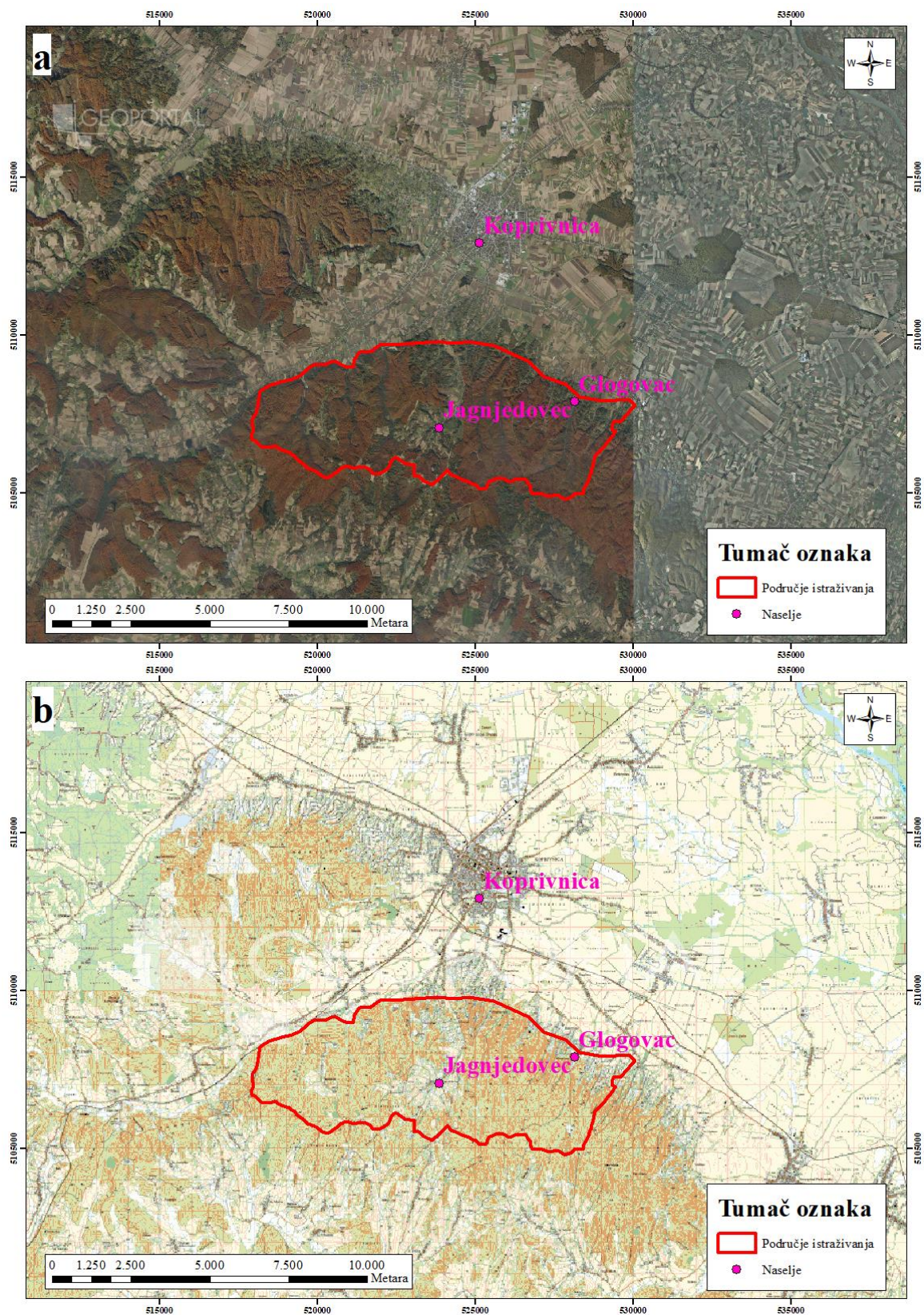
U trećem dijelu rada prikazani su dobiveni rezultati istraživanja za pojedine uzorke kao i pojašnjenja za svaki rezultat. Rezultati su komentirani u raspravi, a korišteni su za određivanje hidrokemijskih značajki vode. Na kraju, sva provedena istraživanja, kabinetska, terenska i laboratorijska, sintetizirana su u zaključak rada.

2. Prirodne značajke područja

Za prikaz istraživanog područja korištena je programska platforma *ArcMap* u kojoj su izrađene karte radi jednostavnijeg i preglednijeg prikaza. Kao podloge korištene su topografska karta TK25 u mjerilu 1:25 000 i digitalna ortofoto karta DOF5 u mjerilu 1:5000. Obje karte preuzete su s GIS servera Državne geodetske uprave odnosno s Geoportala DGU (<https://geoportal.dgu.hr/#/menu/podaci-i-servisi>). Kao podloga korištena je i pojednostavljena geološka karta (Matoš, 2014), napravljena na osnovu OGK SFRJ 1:100 000 (Šimunić et al, 1994). Sve karte prikazane su u koordinatnom sustavu HTRS96 TM koji je službeni koordinatni sustav u Republici Hrvatskoj.

2.1. Geografske značajke

Istraživano područje nalazi se na sjevernim obroncima Bilogore. Područje se nalazi na udaljenosti od otprilike 2,6 km južno od grada Koprivnice, a u cijelosti se nalazi u Koprivničko-križevačkoj županiji, te sa svojim južim dijelom graniči s Bjelovarsko-bilogorskom županijom. Istraživano područje pokriva 39,61 km². U blizini područja se također nalazi najviši vrh Bilogore, Rajčevica ili Stankov vrh s nadmorskom visinom od 309 m n.m. Područje je ispresijecano raznim asfaltiranim i makadamskim putevima izgrađenim pretežito za potrebe šumarstva. Na ovom području nalazi se nekoliko sela od kojih su veća Jagnjedovec i Glogovac. Također, ovdje se nalaze brojni vinogradi odnosno vikend naselja. Istraživano područje i veća naselja prikazani su na Slici 2.1.

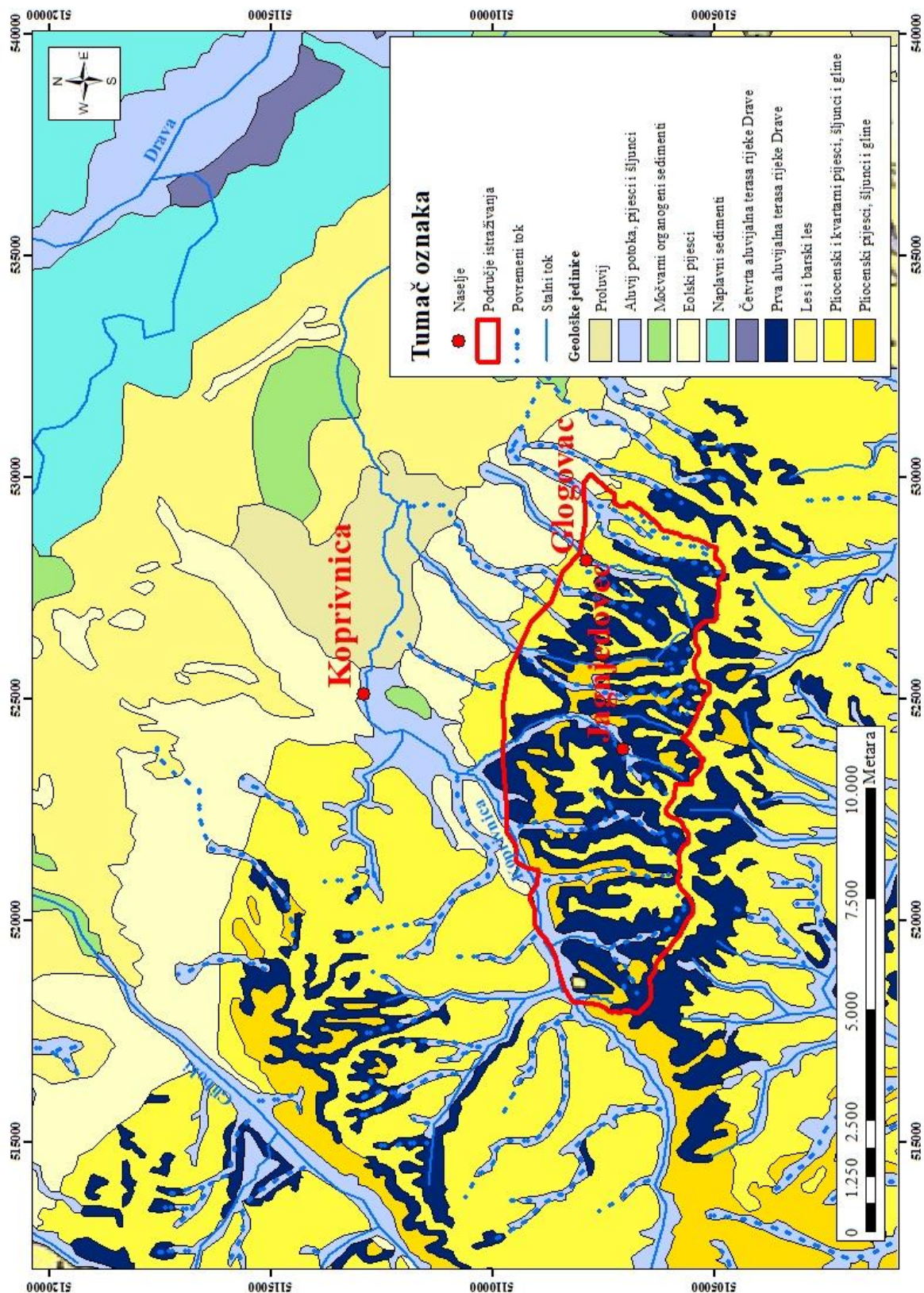


Slika 2.1. Područje istraživanja na podlozi: (a) DOF5 i (b) TK25 prikazano u mjerilu 1:100 000

2.2. Geomorfološke i geološke značajke

Bilogora je relativno nisko, ali prostrano gorje na području sjeverne Hrvatske. Sastoji se od niza humaka i brežuljaka, te kratkih niskih bila, zaobljenih glava. Padine sa sjeverne strane su strmije od onih s južne. Zapravo Bilogora je horst. Iako je relativno male nadmorske visine, vrlo je uočljiva s obzirom da se nalazi usred ravnice. Nadmorske visine variraju od 200 do 300 m n.m. Predstavlja mladu, pliocensko-kvartarnu transpresijsku morfostrukturu koja je genetski vezana uz tektonsku evoluciju Dravske depresije te njenog jugozapadnog ogranka, Bjelovarske subdepresije (Matoš, 2014). Područje je izuzetno erodirano budući da se radi o naslagama koje su vrlo podložne eroziji, pa se tako kroz cijelo područje istraživanja nalazi veliki broj jaruga kroz koje teku povremeni ili stalni tokovi vode. Preko 80% područja pokriveno je gustom šumom pa je teren relativno nepregledan.

Geologija je prikazana pomoću pojednostavljene geološke karte u mjerilu 1:100 000 (Matoš, 2014), napravljene na temelju Lista Koprivnica, dijela Osnovne geološke karte SFRJ u mjerilu 1:100 000 (Šimunić et al, 1994). Ovaj dio Bilogore građen je od pliocenskih i kvartarnih naslaga. Prevladavaju glinoviti i prahoviti pijesci, ali ima i dosta glinovitih naslaga. Na sjevernom rubu istraživnog područja postoje naslage pjeskovitih šljunaka koje se trenutno eksploatiraju. Također na sjevernom dijelu postoje pjeskoviti eolski nanosi koji su zastupljeni u manjoj količini, a rezultat su sjevernih vjetrova. Jaruge kroz koje teku stalni i povremeni potoci ispunjene su aluvijalnim nanosima istih, a uglavnom se radi o šljuncima i pijescima. U okolici sela Glogovac i Draganovec postoje naslage s mnogim proslojcima ugljena lignita koji se eksploatirao u prošlosti. Antiklinala Jagnjedovec važna je u naftogeološkom masivu (Malvić, 1998). U selu Jagnjedovec postoje utisne i eksploatacijske bušotine kroz koje se vadi nafta. Prema navedenom, radi se o slabo vezanim i pretežito rastresitim naslagama. Geološka situacija istraživnog područja prikazana je na Slici 2.2.

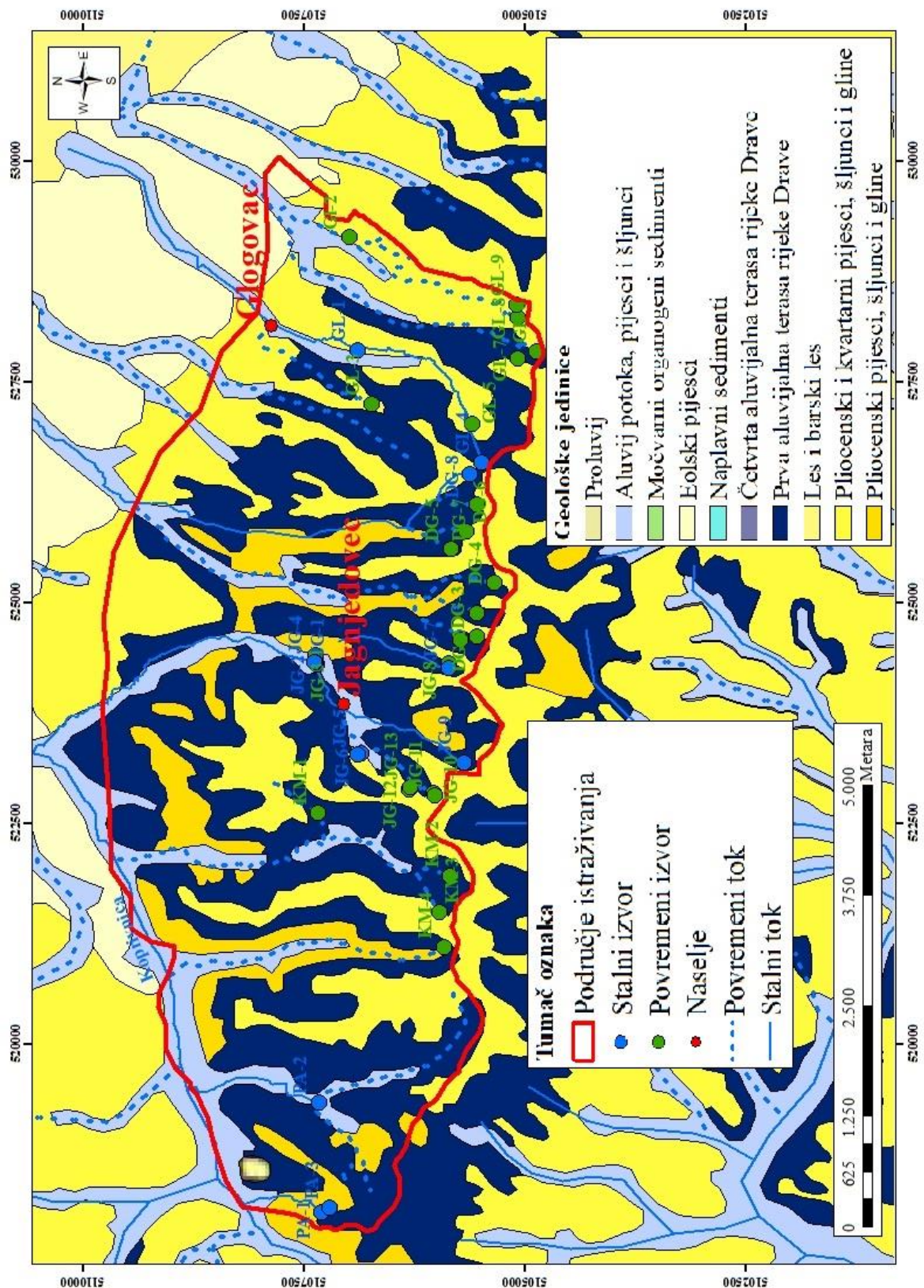


Slika 2.2. Pojednostavljena geološka karta u mjerilu 1:100 000 (Matoš, 2014) s iscrtanim područjem istraživanja

2.3. Hidrološke i hidrogeološke značajke

Sve jaruge koje se nalaze na ovom području nastale su djelovanjem stalnih ili povremenih tokova vode. Stalni tokovi vode kontinuirano erodiraju naslage, ali i nanose aluvijalni materijal. Ovdje teku potoci Jagnjedovečki potok, Petrov Dol i Glogovac. Također, tijekom hladnijih razdoblja godine, aktivni su i povremeni tokovi koji također erodiraju naslage i nanose aluvij. U hladnijem dijelu godine ima dosta oborina budući da se radi o umjerenoj kontinentalnoj klimi, pa se nerijetko aktiviraju povremeni tokovi vode. U toplijem dijelu godine, znaju se aktivirati bujični tokovi, u vrijeme snažnih ljetnih pljuskova. Cijelo ovo područje pripada slivu potoka Koprivnice, a samim time i slivu rijeke Drave. Razvodnicu sliva predstavlja južna granica područja istraživanja, pa tako svi vodotoci s druge strane granice pripadaju slivu rijeke Save. Stalni i povremeni vodotoci prikazani su na Slici 2.3.

Iako je područje građeno pretežito od slabopropusnih do srednjepropusnih naslaga, ipak dolazi do nakupljanja vode u njima, a to se manifestira u obliku stalnih i povremenih izvora. Područje obiluje prirodnim izvorima pitke vode od kojih je nekolicina kaptirana (Ruk et al, 2013). Naslage na ovom području imaju međuzrnsku poroznost. Voda se pretežito nakuplja u pijescima ili šljuncima, a vodotoci nanose aluvijalni materijal u kojem se voda zadržava. Većina izvora na ovom području je povremenog karaktera, ali neki od njih su stalni i tijekom vrućih ljetnih mjeseci, a povremeni se znaju aktivirati u slučaju jakih ljetnih pljuskova. Zimi je više povremenih izvora aktivno zbog vlažnijeg vremena. Dokaz o postojanju vode u aluviju potoka su mnogobrojne primitivne kaptaže odnosno bunari koji su izvedeni na mnogim obiteljskim imanjima i vinogradima na ovom području. U ljetnim mjesecima, razina vode u primitivnim kaptažama se snizi i do nekoliko metara budući da je manje oborina ljeti. Većina ovih informacija dobivena je u razgovoru s lokalnim stanovništvom. Povremeni i stalni izvori prikazani su na Slici 2.3.



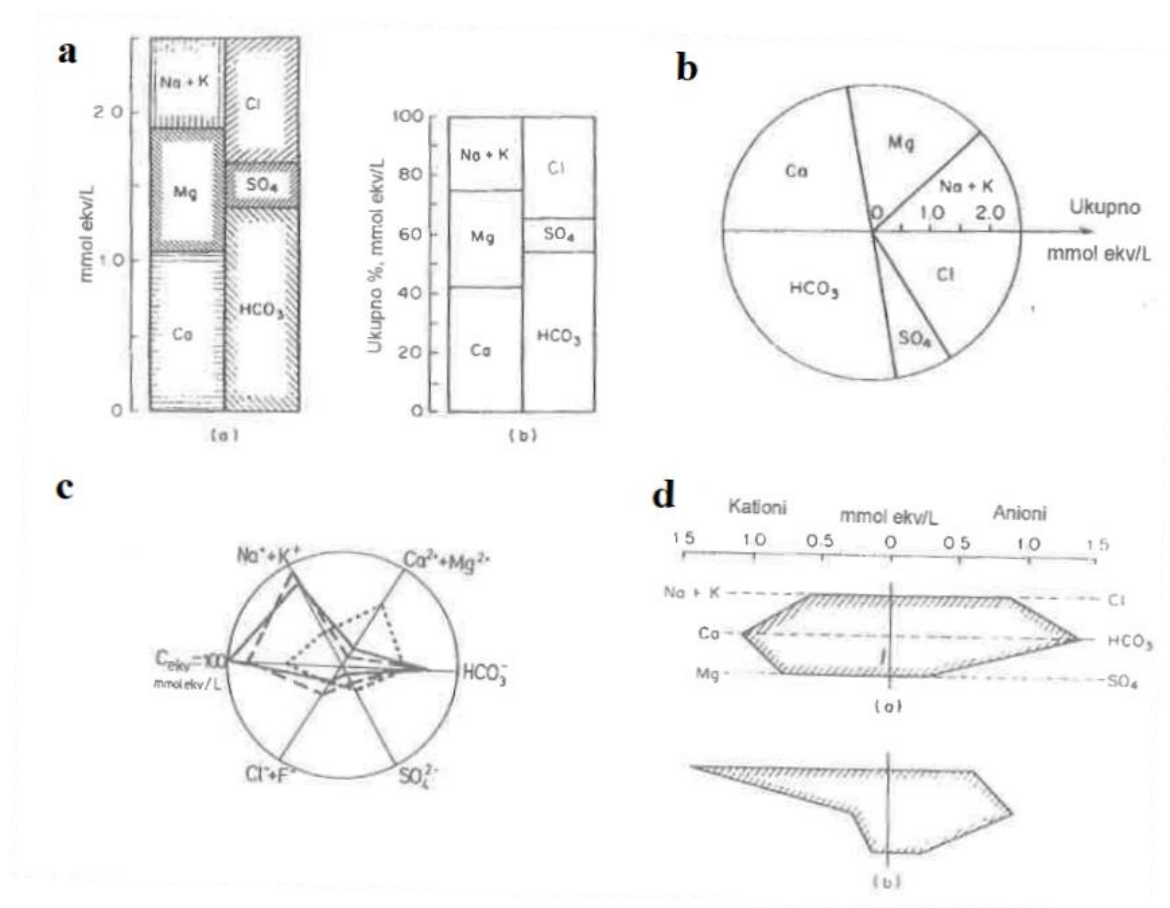
Slika 2.3. Pojednostavljena geološka karta u mjerilu 1:50 000 (Matoš, 2014) s iscrtanim povremenim i stalnim izvorima i vodotocima

3. Hidrokemijske značajke

3.1. Kemijski sastav vode

Kako bi se pobliže prikazao kemijski sastav vode, određuju se hidrokemijske značajke. Kemijski sastav vode može se prikazati numerički odnosno u tablicama ili grafički odnosno u dijagramima. Sastav se prikazuje koncentracijama ili masenim omjerima, a najviše upotrebljavane jedinice su mg/L ili mmol ekv/L. Također se prikazuju i u udjelima ekvivalenata odnosno mmol ekv %. Takav način izražavanja rezultata analize vode omogućuje uvid u točnost analize, budući da zbroj ekvivalenata kationa mora biti jednak zbroju ekvivalenata aniona. Izražavanje sastava vode u udjelima ekvivalenata omogućuje uvid u relativnu zastupljenost pojedinih iona u vodi, pa time olakšava klasifikaciju vode prema sastavu (Halle, 2004). Radi se o vrlo razrijeđenim otopinama vode, pa se poistovjećuju jedinice ppm za maseni omjer i mg/L za masenu koncentraciju. U prikazu rezultata kemijske analize, kod jednostavnih iona, sadržaj iona poistovjećuje se sa sadržajem elemenata, a kod kompleksnih iona, analizirani sadržaj prikazuje se kao sadržaj elementa centralnog atoma.

Grafički prikaz kemijskog sastava vode može se prikazati na više načina. Jedan od načina je stupčasti dijagram (Slika 3.1. (a)), gdje se u jedan stupac nanosi sastav kationa, a u drugi sastav aniona u mmol ekv/L ili postocima ukupnih ekvivalenata (Halle, 2004). Drugi način je nanošenjem rezultata analize na kružni dijagram (Slika 3.1. (b)). Na radijus se označuje ukupna količina otopljenih ekvivalenata, a isječki polukruga označuju postotak ekvivalenata nekog iona. Također, koristi se vektorski dijagram s kružnicom, gdje kružnica predstavlja 100% udio svih iona, a broj vektora ovisi o broju iona (Slika 3.1. (c)). Dužina radijusa vektora razmjerna je postotku pojedinih iona. Spajanjem vrhova vektora nastaje nepravilan mnogokut koji je karakterističan za određeni sastav vode. Četvrti način je prikaz pomoću Stiffovih dijagrama (Slika 3.1. (d)). Dijagram se sastoji od tri paralelna vodoravna pravca gdje se na lijevu stranu nanosi broj kationa u mmol ekv/L, na gornji pravac zbroj K^+ i Na^+ , na srednji Ca^{2+} i na donji Mg^{2+} . Na desnu stranu nanosi se broj aniona u mmol ekv/L, na gornji pravac Cl^- , na srednji HCO_3^- i na donji SO_4^{2-} . Razlika u kemijskom sastavu uzoraka vidljiva je prema razlici u obliku dijagrama. U hidrogeologiji, najčešće se koristi grafički prikaz pomoću Piperovih dijagrama (Halle, 2004), koji je objašnjen u idućem potpoglavlju.



Slika 3.1. Dijagrami za prikaz kemijskog sastava vode: (a) Stupičasti ; (b) Kružni ; (c) Vektorski; (d) Stiffovi dijagrami (Freeze, 1979; Halle, 2004).

3.2. Piperov dijagram

Prikaz kemijskog sastava vode pomoću Piperovog dijagrama korišten je i u ovom radu. Na Piperovom trojnom dijagramu, rezultati analize sastava vode nanose se u trokutaste dijagrame. Na lijevi trokut nanose se postotni udjeli ekvivalenata najvažnijih kationa, odnosno Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+ . Na desni trokut nanose se postotni udjeli ekvivalenata najvažnijih aniona, odnosno Cl^- , SO_4^{2-} i $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$. Između trokuta, smješten je romb na čijim su suprotnim stranicama nanosene sume postotnih udjela ekvivalenata grupe aniona i kationa. Sastav uzorka vode određen je pomoću dvije točke, jedna u trokutu kationa, a druga u trokutu aniona. Te dvije točke određuju kationske i anionske značajke vode. Nakon što se te dvije značajke odrede, od svake točke povlači se pravac paralelan s vanjskom stranicom trokuta prema rombu. Sjecište pravaca iz anionskog i kationskog trokuta označuje ukupni sastav vode. Prednost ovakvog grafičkog prikaza sastava vode je taj da se mogu u obliku točaka nanijeti sastavi vode više uzoraka i odmah je vidljiva razlika u njihovom kemizmu. Svaka pojedina točka predstavlja jedan uzorak vode. Druga prednost je da se lako može razlučiti kojim hidrokemijskim značajkama pripada uzorak, a omogućuje brz te jasan uvid u procese koji se odvijaju u vodonosniku (Halle, 2004). Primjer Piperovog dijagrama s prikazom vodnih značajki vidljiv je na Slici 3.2.

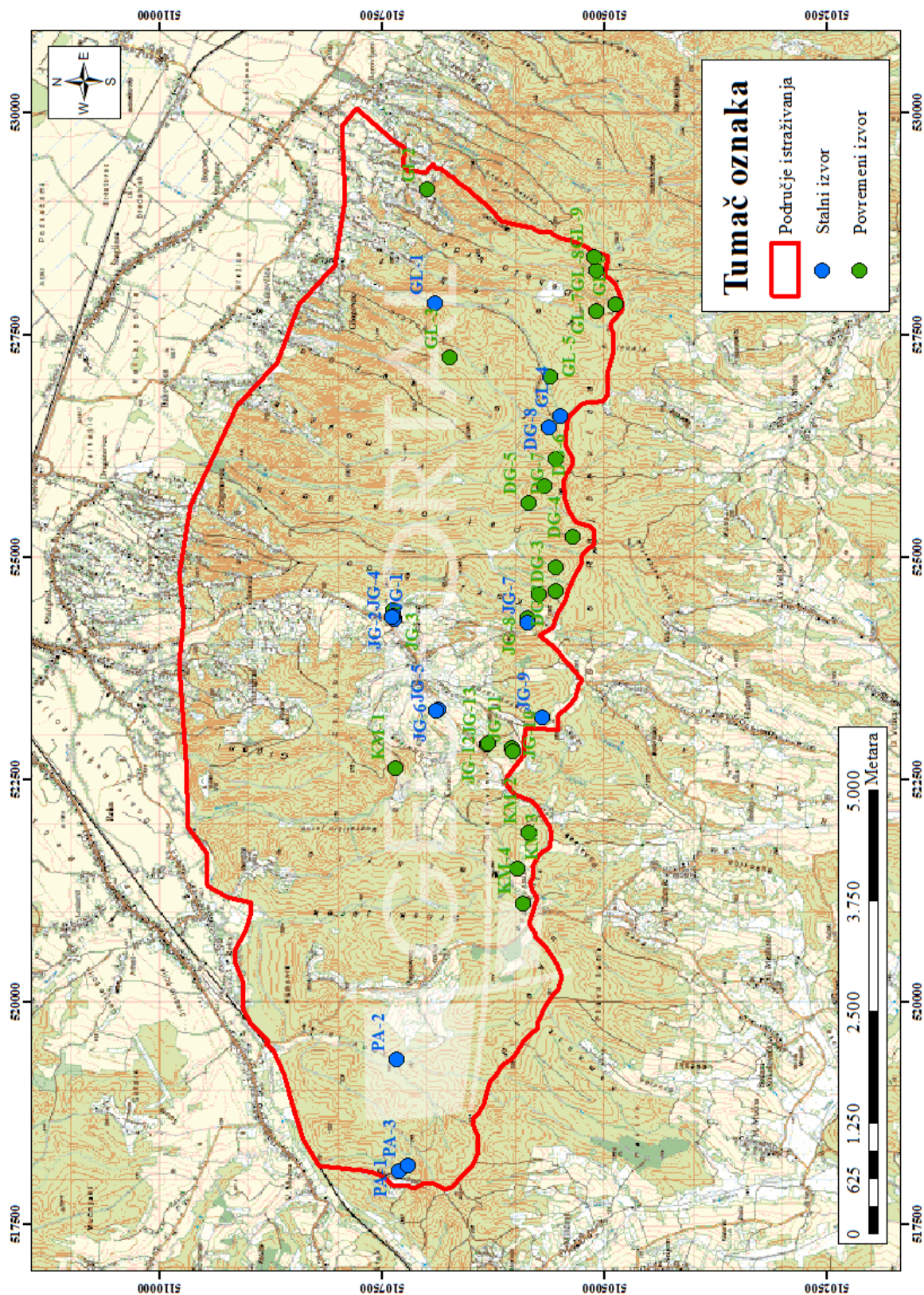
4. Terensko istraživanje

Prije samog odlaska na teren, provedeno je istraživanje potencijalnih lokacija izvora, razgovorom s lokalnim stanovnicima, kao i pregledom postojeće topografske karte TK25 u mjerilu 1:25 000. Na karti su lokacije od interesa bila mjesta na kojima se vide guste izohipse, odnosno mjesta gdje su vidljivi strmi nagibi, budući da se većina izvora nalazi unutar jaruga koje se lako mogu prepoznati na topografskoj karti. Nakon provedenih preliminarnih istraživanja, došlo se do saznanja da se radi o potencijalnih 13 stalnih i 24 povremena izvora, odnosno ukupno 37 lokacija izvora.

4.1. Rekognosciranje izvora

Da bi se potvrdile prethodno prikupljene informacije, provedena su dva odlaska na teren. Budući da se radi o velikom broju malih izvora, bilo je potrebno odrediti koje su lokacije najpovoljnije za uzorkovanje, a isto tako da uzorci pokrivaju što veće područje. Rekognosciranje je provedeno u dva navrata, 4. i 27. svibnja 2018. godine. Budući da postoje mnogi makadamski putevi na području, kretanje po terenu obavljeno je pomoću osobnog automobila. Velik broj izvora nalazi se upravo u blizini puteva, pogotovo u blizini ceste koja vodi po razvodnici Bilogore i ujedno predstavlja granicu Koprivničko-križevačke i Bjelovarsko-bilogorske županije, što je vidljivo na Slici 4.1. Koordinate pronađenih izvora dane su u Tablici 4.1.

Radi lakšeg snalaženja na terenu, korišten je mobilni uređaj *Huawei P10* sa svojom GPS navigacijom. Prije samog odlaska na teren, napravljene su georeferencirane karte s podlogom TK25 u mjerilu 1:25 000 u programskoj platformi *ArcMap* te su pomoću mobilne aplikacije *Avenza Maps* korištene za navigaciju. Također, pomoću aplikacije su označene lokacije izvora povoljnih za uzorkovanje. Prednost aplikacije je jednostavno korištenje i mogućnost unošenja georeferenciranih karata te brzo pronalaženje vlastite lokacije i prikaz koordinata. Prednost je i mogućnost označavanja lokacije s pripadajućim koordinatama i unos podataka i slika koje se vežu direktno uz oznaku lokacije. Nedostatak besplatne verzije je ograničenje unošenja karata na samo tri.



Slika 4.1. Lokacije svih izvora na podlozi TK25 u mjerilu 1:50 000

Tablica 4.1. Šifre lokacija izvora s pripadajućim koordinatama

Šifra	X [m]	Y [m]
PA-1	518098	5107300
PA-3	518157	5107210
PA-2	519349	5107340
JG-1	524309	5107370
JG-2	524336	5107370
JG-4	524329	5107390
JG-9	523196	5105700
JG-7	524267	5105860
DG-8	526461	5105620
GL-4	526595	5105500
GL-1	527861	5106900
JG-6	523293	5106860
JG-5	523281	5106890
KM-1	522622	5107340
KM-3	521497	5105980
KM-2	521904	5105850
KM-4	521108	5105920
JG-3	524410	5107370
JG-8	524311	5105870
JG-10	522853	5106040
JG-11	522823	5106030
JG-12	522894	5106320
JG-13	522911	5106310
DG-1	524579	5105730
DG-2	524615	5105550
DG-3	524891	5105550
DG-4	525233	5105350
DG-5	525614	5105850
DG-6	525808	5105670
DG-7	526113	5105540
GL-2	529138	5106990
GL-3	527249	5106740
GL-5	527029	5105610
GL-6	527846	5104880
GL-7	527766	5105080
GL-8	528229	5105090
GL-9	528375	5105110

	Stalni
	Povremeni

4.2. Uzorkovanje

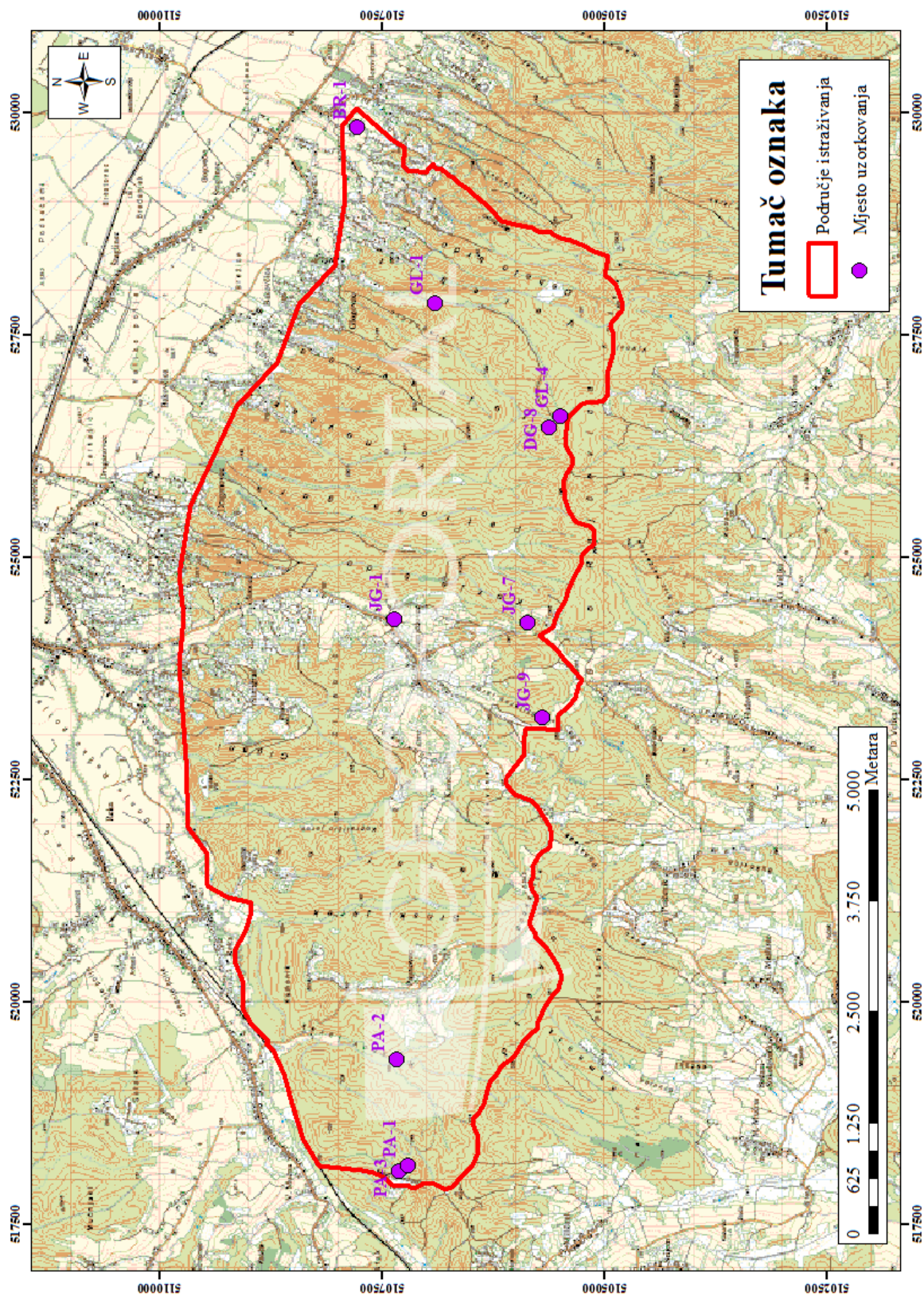
Nakon što su pronađene lokacije izvora, određene su najpovoljnije lokacije za uzorkovanje vode. To su lokacije na kojima voda izvire tijekom cijele godine s dovoljnom izdašnosti da se napuni boca za uzorke u nekoliko minuta. Od navedenih izvora, odabrano je devet stalnih izvora i jedna primitivna kaptaža odnosno zdenac s oznakom BR-1, a lokacije navedenih vidljive su na Slici 4.2. Uzorkovanje je provedeno 1. srpnja 2018. godine. Uzorci su sakupljeni u plastične boce volumena 500 mL kako bi se osigurale dovoljne količine vode za daljnja laboratorijska mjerenja. Prilikom uzorkovanja bocu je potrebno napuniti do vrha. Mjesta uzorkovanja vidljiva su na Slici 4.3. Uzorci su nakon prikupljanja držani na hladnom i tamnom mjestu sve do dana kada su provedena laboratorijska ispitivanja.

Tijekom uzorkovanja, provedena su i *in situ* mjerenja temperature, oksidacijsko-redukcijskog potencijala i pH vode na samim lokacijama. Sva tri mjerenja provedena su pomoću uređaja *Hanna pH/ORP/Temperature Combo Tester* koji je prikazan na Slici 4.4. Uređaj je vrlo jednostavan za korištenje i lagano se mijenja način rada, odnosno odabere koji se parametar želi mjeriti. Uređaj je potrebno dobro isprati destiliranom vodom prije svakog korištenja, zatim na lokaciji, uroniti vrh uređaja u vodu što bliže izlaznoj točki izvora te pričekati da se očitavanje smiri i zatim očitati. Pritiskom na gumb *Mode* promjeni se željeni parametar pa se ponovo očitavanje radi na isti način. Izvori su relativno male izdašnosti i zbog nedostatka preljeva nije bilo moguće mjeriti izdašnost, osim na izvoru s oznakom GL-1. Izdašnost je izračunata mjerenjem vremena punjenja plastične boce volumena 500 mL i postavljanjem matematičkog omjera da bi se dobio volumen vode koji izvor daje u jednoj sekundi. Vrijeme potrebno da se napuni boca od 500 mL je mjereno tri puta, a iznosi: $t_1 = 6,14$ s; $t_2 = 6,17$ s i $t_3 = 6,15$ s, pa je moguće odrediti koliki se volumen napuni u 1 sekundi: $Q_1 = 0,081$ L/s; $Q_2 = 0,081$ L/s i $Q_3 = 0,081$ L/s. Zbrojem te tri vrijednosti i dijeljenjem može se dobiti izdašnost Q koja je prikazana u Tablici 4.2.

$$Q_n = \frac{0,5}{t_n} \quad (4.1.)$$

$$Q = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3}{3} \quad (4.2.)$$

Rezultati očitavanja temperature, pH i oksidacijsko-redukcijskog potencijala vode, koordinate mjesta uzorkovanja i izdašnost izvora GL-1 vidljivi su u Tablici 4.2, a kratak opis svake lokacije vidljiv je u Tablici 4.3.



Slika 4.2. Prikaz lokacija uzorkovanja s podlogom TK25 u mjerilu 1:50 000.



Slika 4.3. Prikaz lokacija uzorkovanja: (a) JG-1; (b) PA-2; (c) PA-1; (d) PA-3; (e) JG-9; (f) JG-7; (g) DG-8; (h) GL-4; (i) BR-1; (j) GL-1.



Slika 4.4. Uređaj za mjerenje temperature, pH i oksidacijsko-redukcijskog potencijala vode *Hanna pH/ORP/Temperature Combo Tester* (HANNA instruments, 2018).

Tablica 4.2. Rezultati *in situ* mjerenja s pripadajućim šiframa

Šifra	X [m]	Y [m]	Temperatura [°C]	pH	ORP [mV]	Izdašnost Q [L/s]
PA-3	518098	5107304	17,3	7,32	170	-
PA-1	518157	5107211	14,1	8,01	223	-
PA-2	519349	5107338	15,0	7,76	217	-
JG-1	524309	5107365	11,8	7,73	204	-
JG-9	523196	5105700	14,2	7,76	218	-
DG-8	526461	5105623	10,6	7,32	246	-
GL-4	526595	5105499	16,6	7,55	185	-
GL-1	527861	5106898	11,2	7,72	237	0,08
BR-1	529835	5107773	12,5	7,49	235	-
JG-7	524267	5105862	13,4	6,93	196	-

Tablica 4.3. Kratak opis lokacija uzorkovanja

Izvor	JG-1	PA-2
Opis	U jedinici pliocenski pijesci, šljunci i gline. Izvor se nalazi na livadi u blizini šumarka unutar sela Jagnjedovec. Vlasnik posjeda kaže da je nastao nakon što su istočno od izvora zakopane cijevi za potrebe transporta nafte.	U geološkoj jedinici aluvij potoka. To su pijesci i šljunci. Izvor je zahvaćen pomoću betonske cijevi, vidljivo izviranje u njoj. Nalazi se podno manjeg brijega u blizini lugarnice.
Izvor	PA-1	PA-3
Opis	U geološkoj jedinici pliocenski pijesci, šljunci i gline. Oko izvora je brdoviti teren prekriven šumom. Stvara se vodotok koji se spaja s vodotokom izvora PA-3.	U geološkoj jedinici pliocenski pijesci, šljunci i gline. Izvor je unutar jaruge oko koje se nalazi šuma. Vodotok se spaja s vodotokom izvora PA-1.
Izvor	JG-9	JG-7
Opis	U geološkoj jedinici prva aluvijalna terasa rijeke Drave. Izvor se nalazi podno brijega koji se nalazi dublje u šumi. Stvara se vodotok koji teče kroz jarak.	U geološkoj jedinici prva aluvijalna terasa rijeke Drave. Izvor se nalazi u jaruzi u blizini lovačkog doma. Okolo su strme šumske padine. Nastaje vodotok.
Izvor	DG-8	GL-4
	U geološkoj jedinici pliocenski i kvartarni pijesci, šljunci i gline. U šumi, podno brijega, izvire jače nego okolni izvori. Formira se vodotok.	U geološkoj jedinici prva aluvijalna terasa rijeke Drave. Nalazi se na zaravnjenom dijelu u blizini dva veća brijega. Šumsko područje, formira se vodotok.
Izvor	GL-1	BR-1
Opis	U geološkoj jedinici pliocenski pijesci, šljunci i gline. Izvor je podno brda koje je izgrađeno od navožene jalovine. Kaptiran i antropogenog podrijetla. Nalazi se uz cestu.	Primitivna kaptaža u jedinici les i barski les. Zahvaćen je vodonosni sloj potoka. Nalazi se u selu Borovljani u blizini stambenih i vikend objekata.

5. Laboratorijsko ispitivanje

Laboratorijsko ispitivanje provedeno je 2.7. i 18.7. u laboratoriju LaGema – Laboratoriju za analizu geoloških materijala na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Uzorci korišteni prilikom laboratorijskog ispitivanja vidljivi su u bocama na Slici 5.1. Prilikom ispitivanja proveden je postupak pripremanja uzoraka, odnosno priprema potrebnog posuđa i laboratorijskog pribora. Uzorci su uvedeni u laboratorijski dnevnik, a svaki uzorak dobio je laboratorijsku šifru radi jednostavnijeg upisa i snalaženja prilikom istraživanja. Šifre uzoraka s pripadajućim laboratorijskim šiframa vidljivi su u Tablici 5.1. Provedena su dva laboratorijska ispitivanja, titracija vodene otopine s razrijeđenom otopinom klorovodične kiseline, radi određivanja koncentracije HCO_3^- iona i postupak ionske kromatografije, radi određivanja Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_2^- .

Tablica 5.1. Šifre uzoraka s pripadajućim laboratorijskim šiframa

Šifra	Laboratorijska šifra
PA-1	6523
PA-2	6524
PA-3	6525
JG-1	6526
JG-7	6527
JG-9	6528
DG-8	6529
GL-4	6530
GL-1	6531
BR-1	6532



Slika 5.1. Boce s uzorcima za laboratorijska ispitivanja

5.1. Titracija vodene otopine s razrijeđenom otopinom klorovodične kiseline

Postupak titracije proveden je kako bi se odredio udio hidrogenkarbonatnog iona u uzorcima vode. Titracija je volumetrijski postupak pomoću kojeg se određuje količina otopljene tvari mjerenjem volumena dodanog reagensa. Metoda se koristi za kvantitativnu kemijsku analizu kod određivanja nepoznate koncentracije određenog analita. Otopljena tvar reagira s otopinom reagensa poznate koncentracije sve do završetka reakcije, odnosno do točke ekvivalencije ili stehiometrijske točke, kada je količina dodanog reagensa ekvivalentna količini analizirane tvari. Kraj titracije čini nagla promjena svojstva titrirane otopine, u ovom slučaju promjena boje dodanog indikatora. Za titraciju je potrebno uliti precizno određen volumen analita koji se određuje pomoću laboratorijske pipete. Zatim, analit se pomoću pipete stavlja u Erlenmeyerovu tikvicu i dodaje se mala količina indikatora. Posuda se stavlja ispod kalibrirane birete koja sadrži titrant točno određene koncentracije. Mali volumen titranta postupno se dodaje u posudu sve do promjene boje indikatora, koja ukazuje na završnu točku titracije. Volumen dodanog titranta očitava se na bireti i koristi se u računanju koncentracije analita.

Za određivanje količine hidrogenkarbonatnog iona u vodenoj otopini napravljena je titracija vodene otopine s otopinom klorovodične kiseline koncentracije 0,1 mol/L. Od svakog uzorka uzeto je 100 mL vodene otopine pomoću pipete, a zatim su prebačeni u Erlenmeyerove tikvice. Pomoću kapaljke, u svaku otopinu dodano je 3 kapi indikatora metiloranža koje su obojale otopinu u svijetložutu boju. Prije uzimanja svakog idućeg uzorka, pipetu je bilo potrebno isprati s vodom idućeg uzorka kako ne bi bilo zaostalih kapi od prethodnog uzorka. Zatim, slijedi postupak titriranja pomoću otopine klorovodične kiseline. Prije same titracije, potrebno je napuniti biretu do oznake 0 mL da bi se olakšalo očitavanje volumena. To se učini pomoću pumpice koja je ugrađena na biretu i zatvaranjem otvora na stražnjem dijelu birete. Nakon nekoliko postupaka pumpanja, potrebno je maknuti prst s otvora kako bi došlo do preljeva otopine u baždareni dio. Treba biti oprezan prilikom ovog postupka jer može doći do izlivanja otopine ako se previše pumpa. Ovaj postupak ponavlja se prije svake iduće titracije. Prilikom titracije, lagano se dodaje titrant u vodenu otopinu sve do promjene svijetložute boje u narančastu. Zatim se volumen dodanog titranta očitava na bireti. Korišten pribor, otopina klorovodične kiseline, indikator i promjena boje vidljivi su na Slici 5.2.

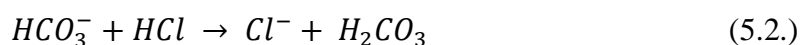


Slika 5.2. Titracija: (a) Otopina klorovodične kiseline i bireta; (b) Kapaljka i pipeta; (c) Indikator metiloranž; (d) Promjena boje otopine nakon titracije

Da bi se odredila koncentracija iona hidrogenkarbonata, potrebno je odraditi računski postupak. Očitani utrošak otopine klorovodične kiseline zapisuje se u mL, a za svaki pojedini uzorak isti je vidljiv u Tablici 5.2. Također je potrebno odrediti realnu koncentraciju c_{realna} otopine klorovodične kiseline gdje se standard otopine klorovodične kiseline, $c(HCl) = 0,1 \text{ mol/L}$ množi s faktorom f otopine:

$$c_{realna} = c(HCl) * f = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 1,02297 = 0,102297 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (5.1.)$$

Faktor f iznosi 1,02297. Pomoću kemijske reakcije hidrogenkarbonatnog iona s klorovodičnom kiselinom, izvedena je jednačba pomoću koje se izračunava koncentracija hidrogenkarbonata odnosno alkaliteta otopine u mg/L HCO_3^- :



$$n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{HCl}) \quad (5.3.)$$

$$n(\text{HCl}) = c_{realna} * V(\text{HCl}) \quad (5.4.)$$

$$m(\text{HCO}_3^-) = n(\text{HCO}_3^-) * M(\text{HCO}_3^-) \quad (5.5.)$$

$$\gamma(\text{HCO}_3^-) = \frac{m(\text{HCO}_3^-)}{V(\text{uzorka})} \quad (5.6.)$$

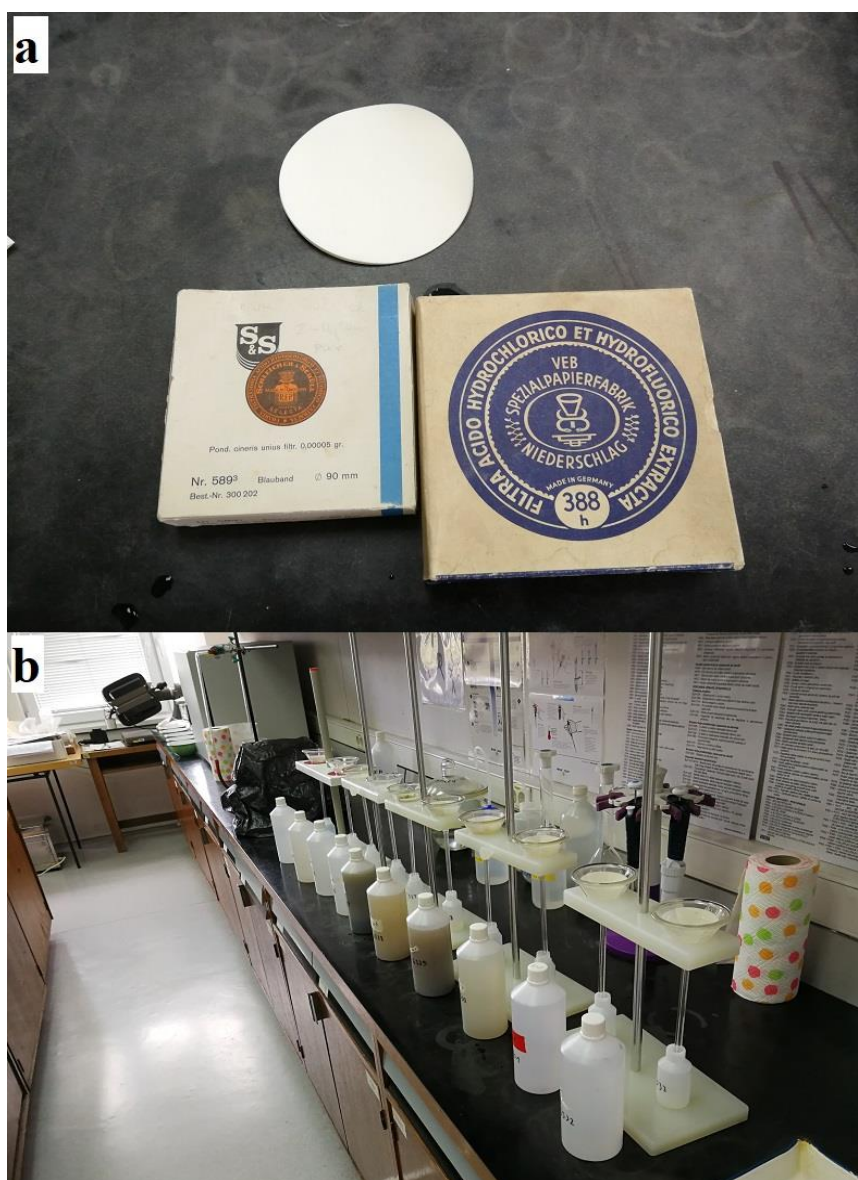
Gdje je n množina tvari u mol, $c(HCl)$ koncentracija korištene klorovodične kiseline u mol/l, $V(HCl)$ volumen korištene klorovodične kiseline u mL, $M(\text{HCO}_3^-)$ molarna masa hidrogenkarbonata u g/mol, $m(\text{HCO}_3^-)$ masa hidrogenkarbonata u mg, $V(\text{uzorka})$ volumen uzorka u mL i $\gamma(\text{HCO}_3^-)$ masena koncentracija hidrogenkarbonata u mg/L. Molarna masa hidrogenkarbonata iznosi 61,018 g/mol. Rezultati računa za svaki pojedini uzorak prikazani su u Tablici 5.2.

Tablica 5.2. Rezultati izračuna koncentracije hidrogenkarbonata za svaki pojedini uzorak

Uzorak	V (uzorak) [mL]	V (HCL) [mL]	c (HCl) [mol/L]	c _{real} (HCl) [mol/L]	n (HCl) [mol]	n (HCO ₃ ⁻) [mol]	m (HCO ₃ ⁻) [g]	γ (HCO ₃ ⁻) [mg/L]
6523	100	1,85	0,1	0,1023	0,00019	0,00019	0,012	115,476
6524	100	7,85	0,1	0,1023	0,00080	0,00080	0,049	489,994
6525	100	4,65	0,1	0,1023	0,00048	0,00048	0,029	290,251
6526	100	7,9	0,1	0,1023	0,00081	0,00081	0,049	493,115
6527	100	3,5	0,1	0,1023	0,00036	0,00036	0,022	218,469
6528	100	1,6	0,1	0,1023	0,00016	0,00016	0,010	99,871
6529	100	7,75	0,1	0,1023	0,00079	0,00079	0,048	483,752
6530	100	5,65	0,1	0,1023	0,00058	0,00058	0,035	352,671
6531	100	5,55	0,1	0,1023	0,00057	0,00057	0,035	346,429
6532	100	4,45	0,1	0,1023	0,00046	0,00046	0,028	277,767

5.2. Ionska kromatografija

Ovaj postupak proveden je za određivanje koncentracija ostalih iona. Budući da se ovim postupkom ne može odrediti koncentracija hidrogenkarbonatnog iona, ona je određena titracijom. Da bi se odredile tražene koncentracije, korišten je uređaj *Dionex ICS-90 Ion Chromatography System*. Prije svega, uzorci su pripremljeni za injektiranje u uređaj. Radi otežanih uvjeta uzorkovanja, u nekim uzorcima je bilo dosta taloga sitnih čestica koje je potrebno ukloniti jer je uređaj osjetljiv na prisutnost čestica. Postupak je proveden filtracijom pomoću plavog filter papira koji zadržava čestice gline i veće, a propušta ione. Na stalke su poslagani lijevci s filter papirom unutar njih, a ispod lijevaka poslagane su plastične boce volumna 100 mL za prikupljanje filtriranih uzoraka. Postupak je vidljiv na Slici 5.3.



Slika 5.3. Filtriranje: (a) Plavi filter papir; (b) Postupak filtriranja

Sustav *Dionex ICS-90* funkcioniše na principu izokritične ionske analize koristeći detekciju potisnute vodljivosti (Dionex Corporation, 2006). Sustav se sastoji od tekućeg eluata, pumpe s visokim pritiskom, injektora uzorka, kolone za odvajanje, kemijskog supresora i vodljive ćelije. Uređaj koji je korišten ima dvije odvojene kolone, jednu za detekciju aniona, a drugu za detekciju kationa. Uređaj je prije korištenja kalibriran pomoću standardne kalibracijske otopine. Ioni u uzorcima mogu biti određeni i kvantificirani usporedbom uzorka sa standardnom otopinom. Rezultati pokusa prikazani su na kromatogramima. Programska platforma *Chromeleon* automatski pretvara pikove s kromatograma u koncentracije i izbacuje rezultate pokusa u obliku tablice. Korišteni sustav vidljiv je na Slici 5.4.



Slika 5.4. Korišteni sustav s anionskom i kationskom kolonom

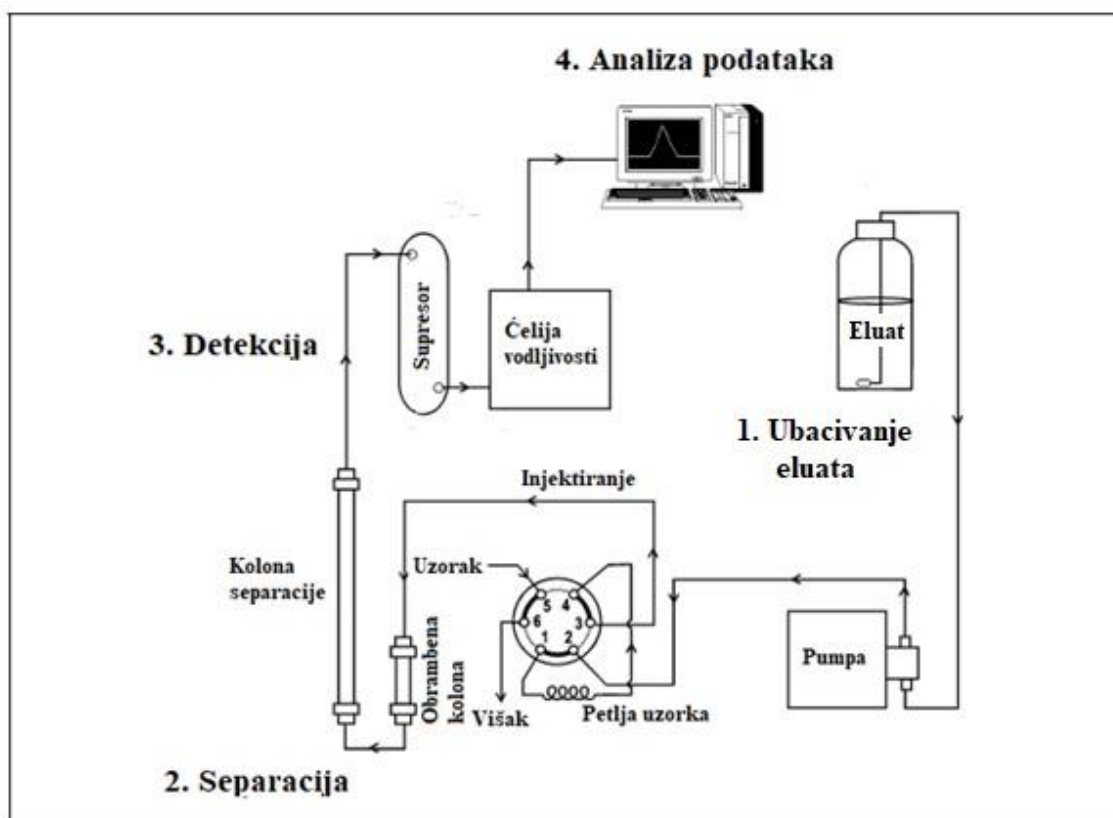
Postupak se sastoji od četiri faze (Slika 5.5.), a traje ukupno 18 minuta. U prvoj fazi, eluat, koji je tekućina koja omogućava odvajanje iona iz uzorka, prenosi uzorak kroz sustav. Sastav i koncentracija eluata ostaju jednaki kroz cijeli proces (Dionex Corporation, 2006). Uzorak vode injektira se u sustav pomoću šprice (Slika 5.6.). Potrebno je injektirati bar tri šprice uzorka kako bi se kolona isprala od prethodnih ispitivanja. Zatim, pumpa tjera eluat i uzorak kroz kolonu gdje dolazi do odvajanja iona od uzorka. Kolona je kemijski inertna cijev u kojoj se nalazi polimerna smola.

Drugi korak je separacija, odnosno odvajanje. Pumpanjem eluenta i uzorka kroz separatorsku kolonu, odvajaju se ioni iz uzorka. Prije separatorske nalazi se obrambena kolona, koja absorbira sve zaostale organske spojeve. U ovom sustavu, odvajanje se radi pomoću procesa ionske izmjene i bazira se na tome da pojedini ioni iz uzorka prolaze kroz kolonu različitim brzinama. Ioni koji brže prođu imaju kraće vrijeme zadržavanja, a to je potrebno vrijeme koje ionu treba da prođe kroz kolonu. Te brzine ovise o interakcijama iona s mjestima gdje dolazi do ionske izmjene.

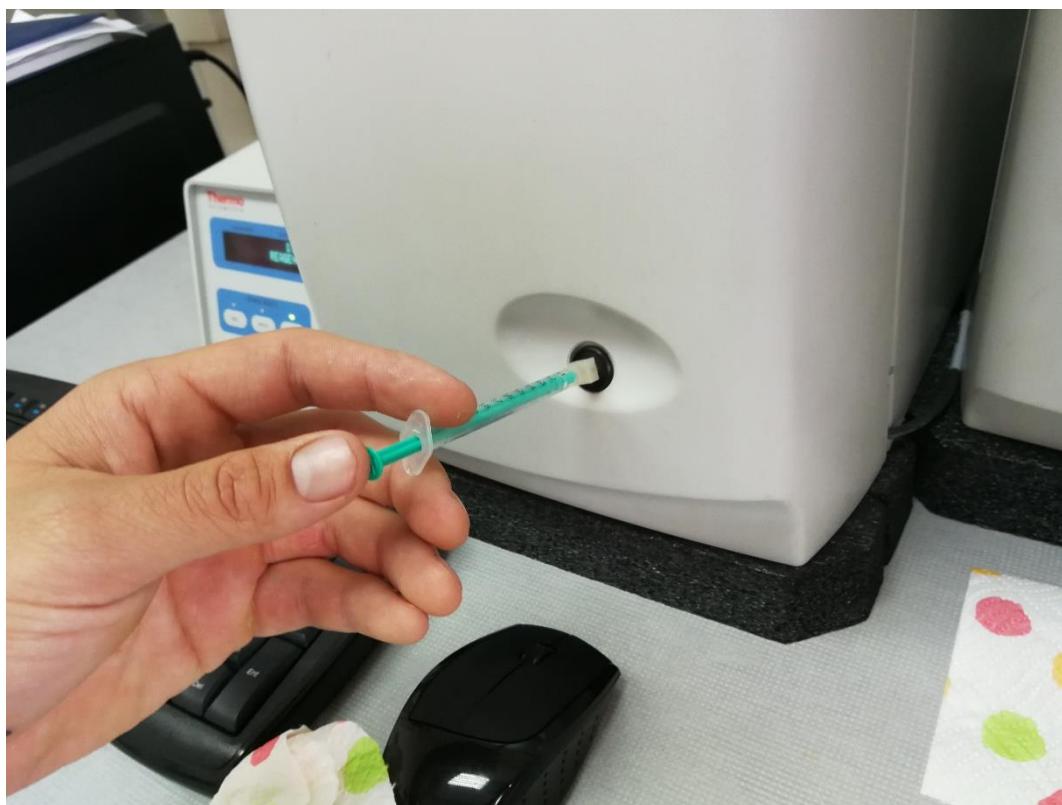
Treći korak je detekcija. Nakon što eluat i ioni iz uzorka prođu kroz kolonu, prolaze kroz supresor koji selektivno pojačava detekciju iona, a istovremeno smanjuje vodljivost eluenta odnosno poništava njegovu detekciju. Čelije vodljivosti detektiraju ione i mjere električnu vodljivost pojedinih iona nakon njihovog izlaska iz supresora. Nakon toga, ćelija proizvodi signal koji se bazira na kemijskim ili fizičkim svojstvima uzorka.

Posljednji korak je analiza podataka pomoću računala. Čelija vodljivosti šalje signal prema programskoj platformi za kromatografiju koja je pokrenuta na računalu. U ovom slučaju to je programska platforma *Chromeleon*. Program analizira podatke mjerenja uspoređujući pikove s kromatograma dobivenih mjerenjima na uzorku i na standardnoj otopini. Ioni su određeni prepoznavanjem na temelju vremena retencije, a kvantificirani prema visini pika ili površini ispod pika. Rezultati se prikazuju pomoću kromatograma, a koncentracije su automatski posložene u tablice. Unutrašnjost kolone i njezine komponente vidljive su na Slici 5.7., a primjer kromatograma i pripadajuće tablice vidljiv je na Slici 5.8.

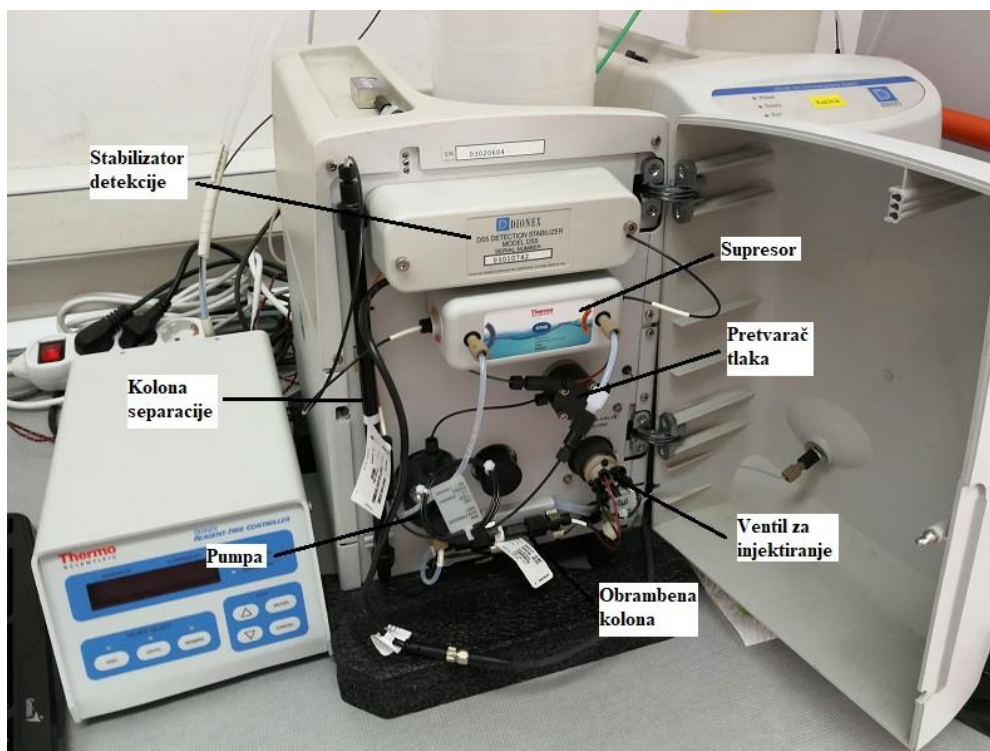
Pomoću anionske i kationske kolone mjerene su koncentracije kationa i aniona za svaki uzorak. Mjereni kationi su Na^+ , NH_4^+ , Mg_2^+ , K^+ , Ca_2^+ i Li^+ , a mjereni anioni su F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} i NO_2^- . Također, uređaj je detektirao jednu vrstu aniona za čije prepoznavanje nije baždaren, ali u vrlo niskim koncentracijama. Pojava ovog aniona pojašnjena je u Poglavlju 7.



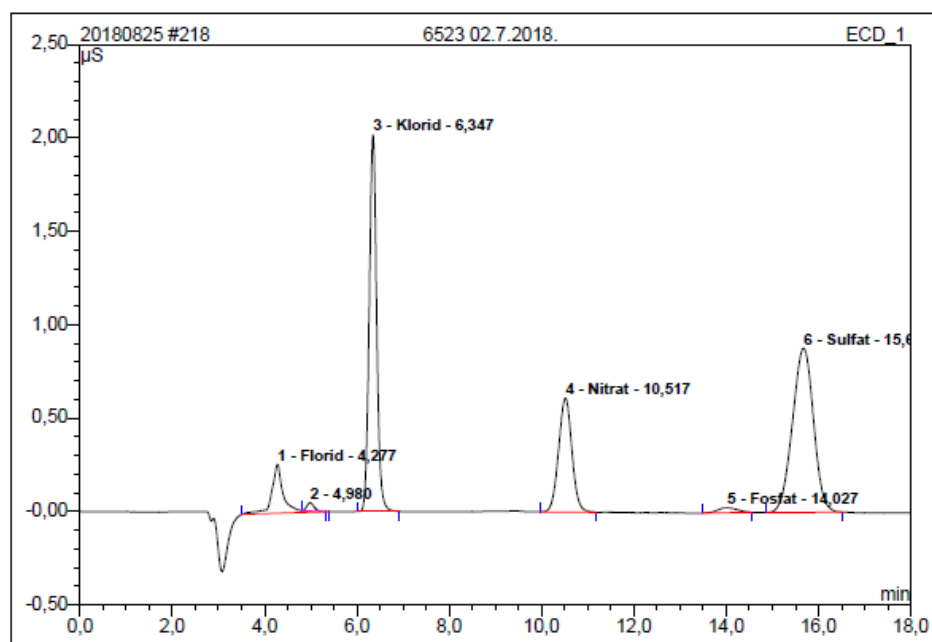
Slika 5.5. Četiri faze postupka ionske kromatografije (Dionex Corporation, 2006)



Slika 5.6. Proces injektiranja uzorka



Slika 5.7. Unutrašnjost kolone s glavnim dijelovima

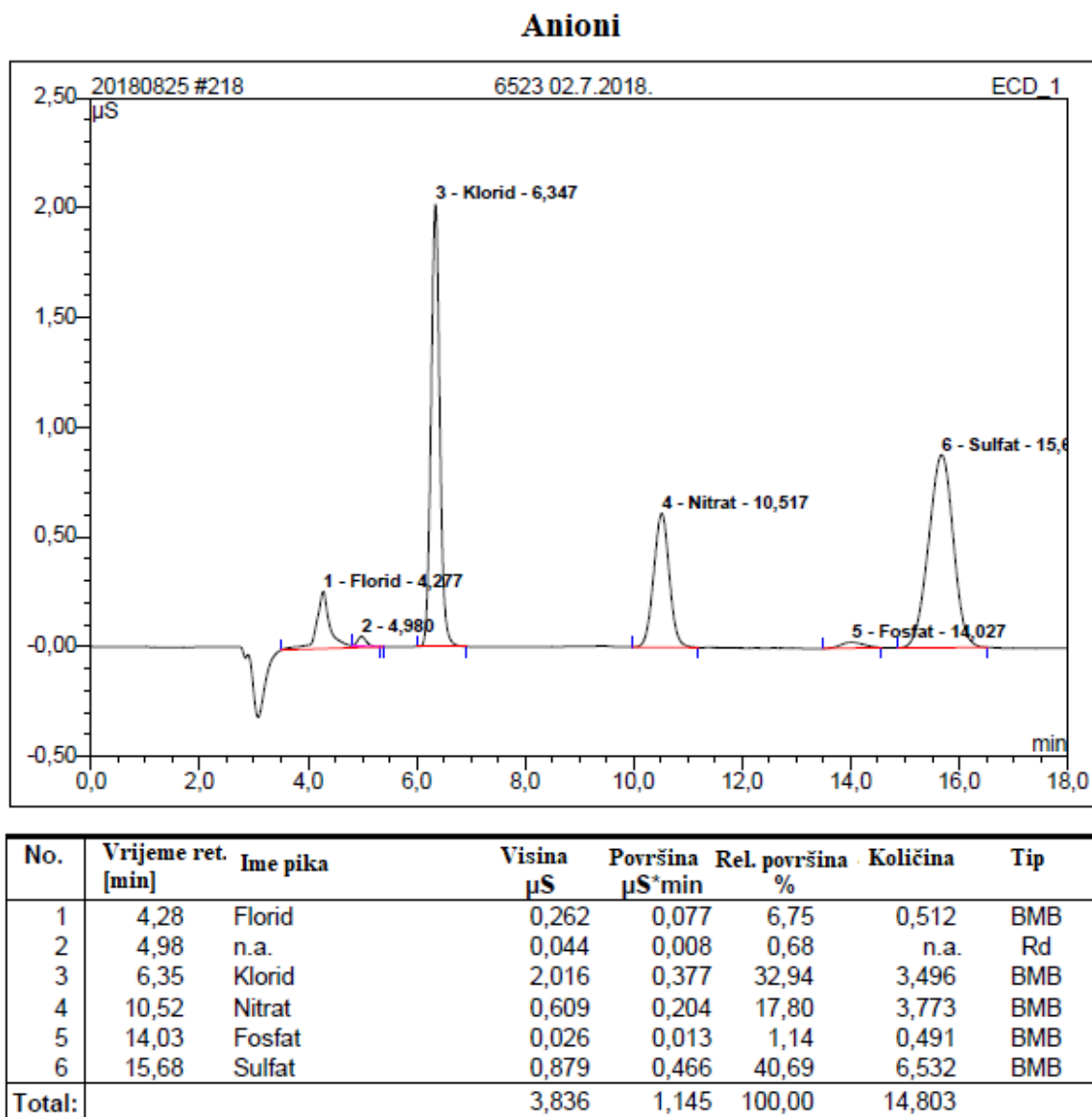


No.	Ret.Time min	Peak Name	Height μS	Area μS*min	Rel.Area %	Amount	Type
1	4,28	Florid	0,262	0,077	6,75	0,512	BMB
2	4,98	n.a.	0,044	0,008	0,68	n.a.	Rd
3	6,35	Klorid	2,016	0,377	32,94	3,496	BMB
4	10,52	Nitrat	0,609	0,204	17,80	3,773	BMB
5	14,03	Fosfat	0,026	0,013	1,14	0,491	BMB
6	15,68	Sulfat	0,879	0,466	40,69	6,532	BMB
Total:			3,836	1,145	100,00	14,803	

Slika 5.8. Primjer kromatograma s pripadajućom tablicom

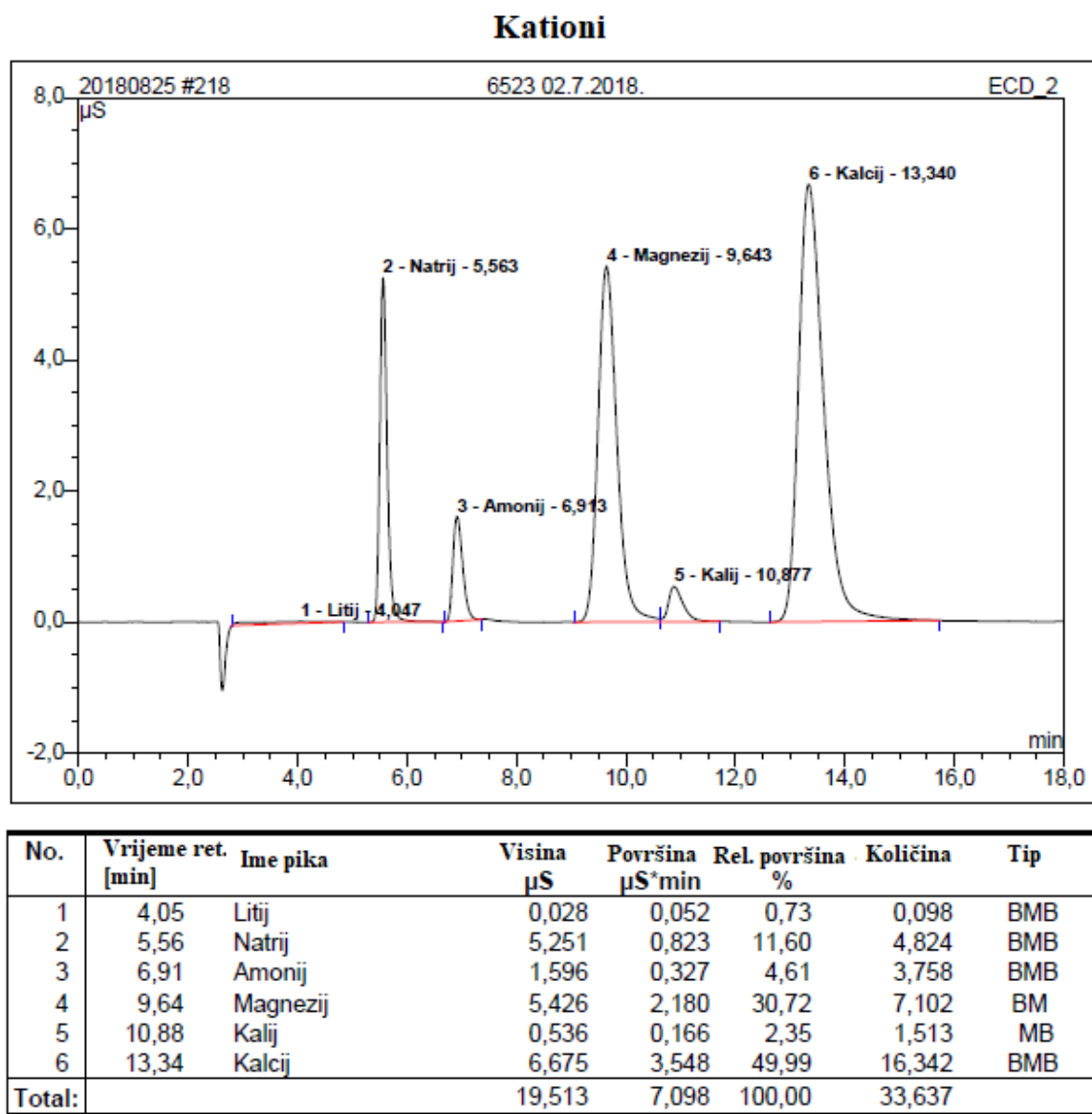
Uzorak 6523

Rezultati ionske kromatografije prikazani su pomoću kromatograma i odgovarajuće tablice posebno za anione i katione. U ovom uzorku od aniona dominantni su sulfatni, nitratni i kloridni anioni. Međutim, sulfata ima dvostruko više nego nitrata i klorida. Također, u nižim koncentracijama ima fluoridnih i fosfatnih aniona. Kromatogram i pripadajuća tablica vidljivi su na Slici 5.9.



Slika 5.9. Anioni u uzorku 6523

Od kationa, dominantni su kalcijevi i magnezijevi kationi, a u nešto nižim koncentracijama ima kalijevog, amonijevog i natrijevog kationa. Također, ovo je jedini uzorak u kojem se u vrlo niskim koncentracijama pojavljuje litijev kation. Kromatogram i tablica vidljivi su na Slici 5.10.

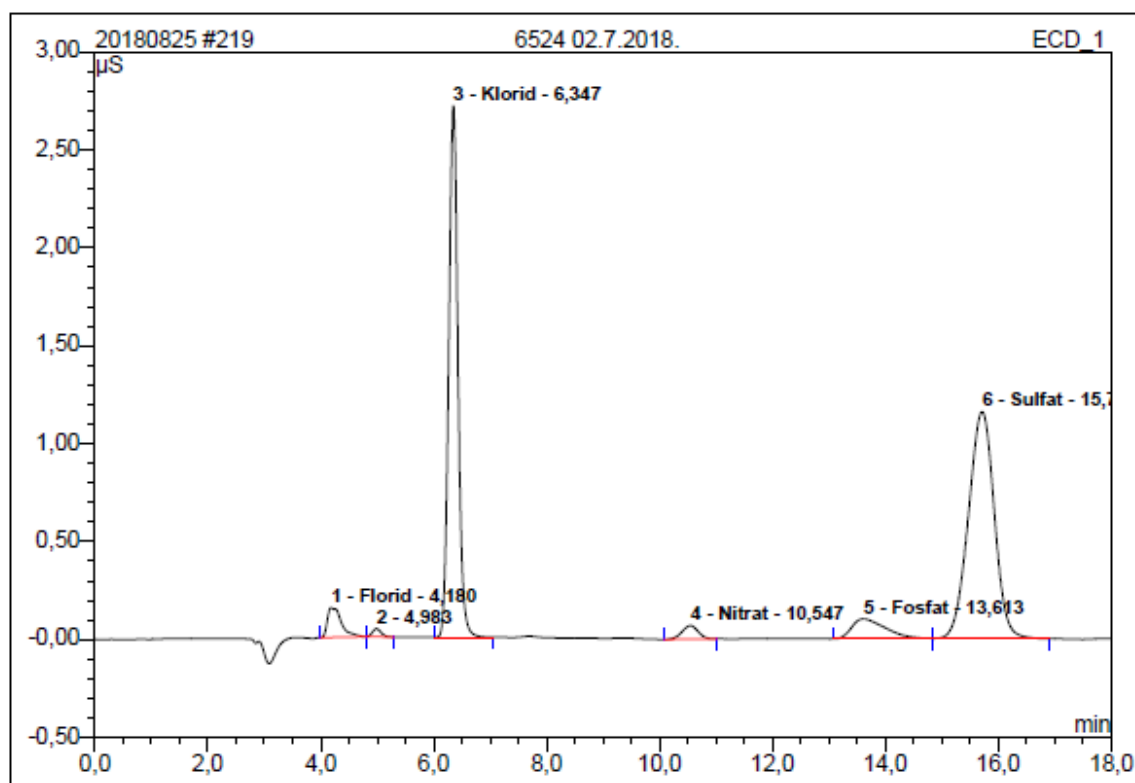


Slika 5.10. Kationi u uzorku 6523

Uzorak 6524

U ovom uzorku, pojavljuju se najviše koncentracije sulfatnog aniona, dok su kloridni i fosfatni anioni nešto nižih koncentracija. U vrlo niskim koncentracijama javljaju se fluoridni i nitratni anioni. Uzorak 6524 ima relativno slične koncentracije aniona kao i uzorak 6523, osim fosfata kojih ovdje ima više. Budući da su lokacije uzorkovanja blizu jedna drugoj, jasan je uzrok sličnost u anionskom sklopu. Kromatogram i tablica vidljivi su na Slici 5.11.

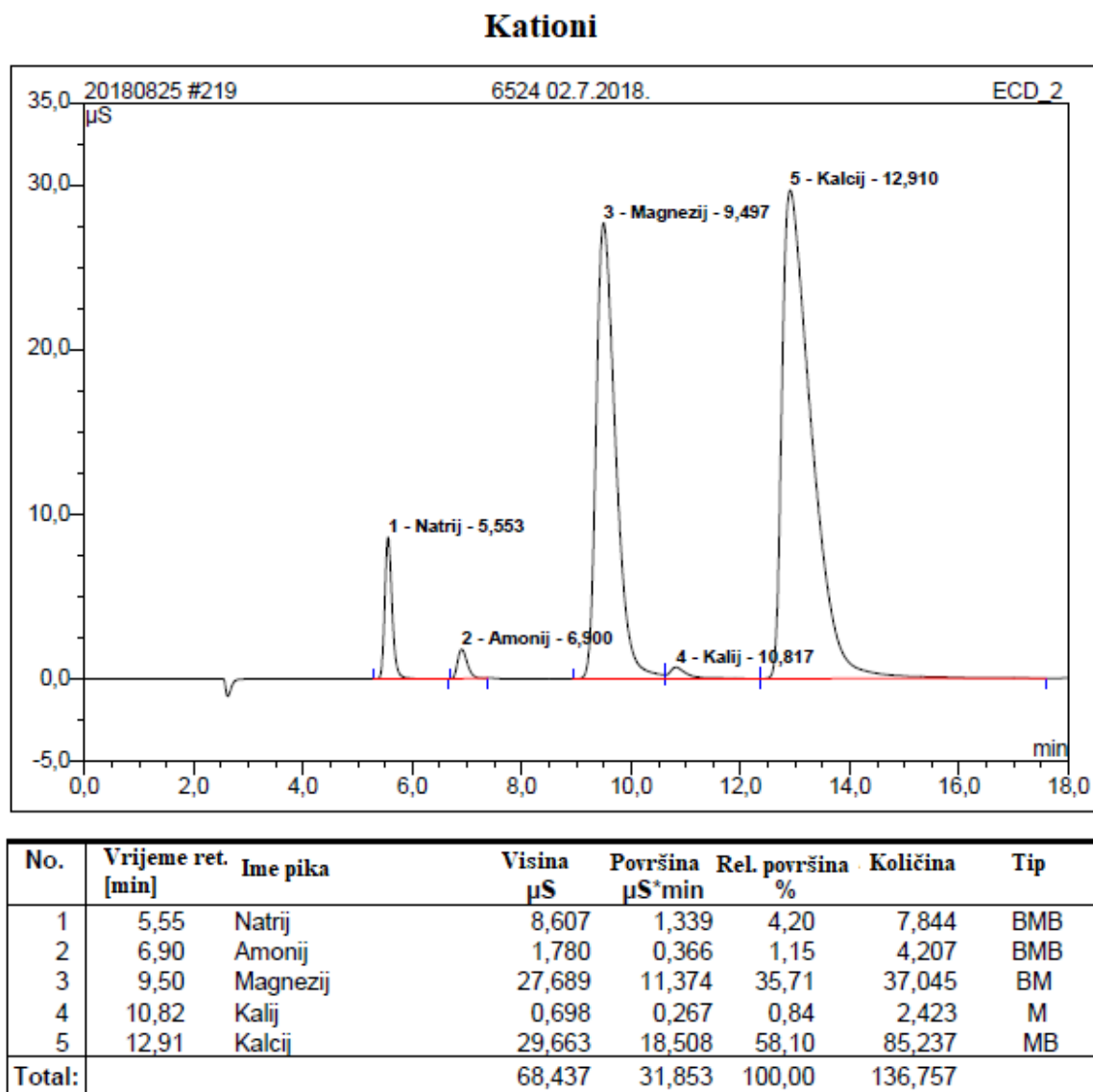
Anioni



No.	Vrijeme ret. [min]	Ime pika	Visina μS	Površina $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Rel. površina %	Količina	Tip
1	4,18	Florid	0,151	0,043	3,37	0,285	BMB
2	4,98	n.a.	0,041	0,007	0,57	n.a.	bMB
3	6,35	Klorid	2,712	0,514	40,20	4,773	BMB
4	10,55	Nitrat	0,069	0,023	1,80	0,428	BMB
5	13,61	Fosfat	0,103	0,072	5,63	2,701	BM
6	15,71	Sulfat	1,160	0,619	48,43	8,670	MB
Total:			4,236	1,278	100,00	16,857	

Slika 5.11. Anioni u uzorku 6524

Najdominantniji kationi su kalcijev i magnezijev, dok u dosta nižim koncentracijama ima i natrijevog, amonijevog i kalijevog kationa. Ovaj uzorak ima puno više koncentracije kalcijevog i magnezijevog kationa pa je moguće da voda prolazi kroz naslage koje se sastoje od minerala bogatih kalcijem i magnezijem. Kromatogram i tablica vidljivi su na Slici 5.12.

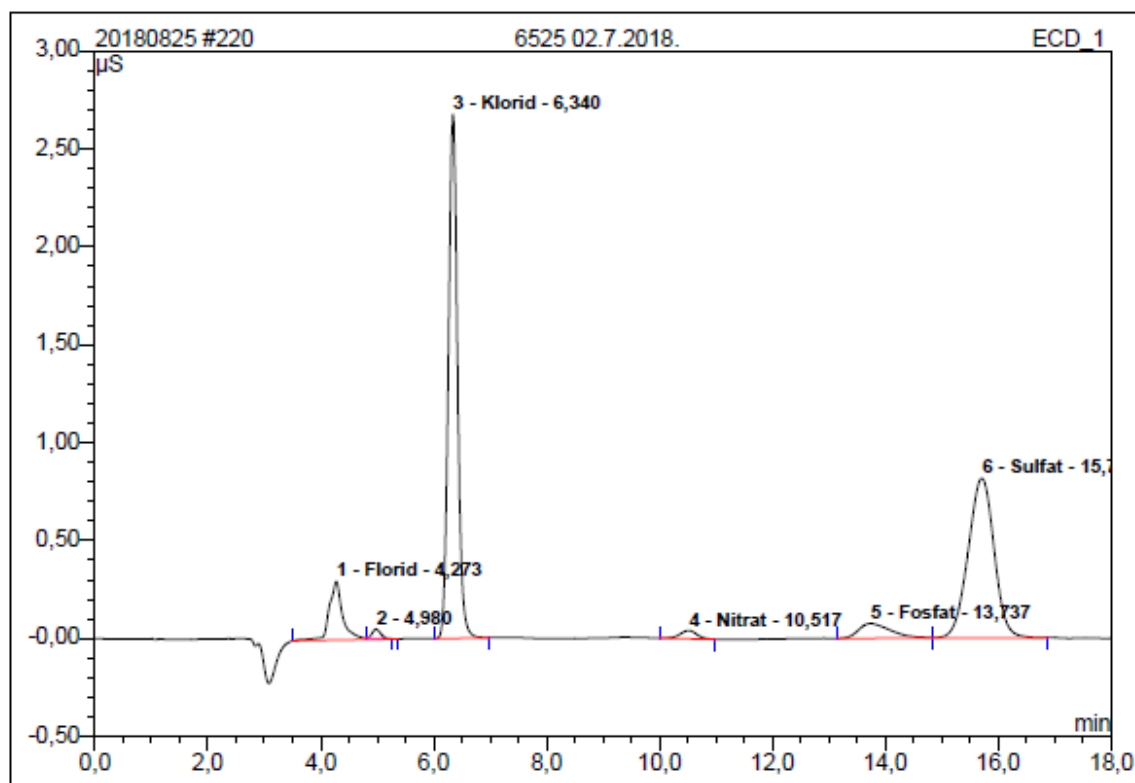


Slika 5.12. Kationi u uzorku 6524

Uzorak 6525

Najviše koncentracije aniona pripadaju sulfatnim, dok nešto niže pripadaju kloridnim anionima. Prisutne su i niže koncentracije fluorida, nitrata i fosfata. Ovaj anionski sklop je vrlo sličan prethodna dva uzorka budući da se lokacija uzorkovanja nalazi u blizini lokacija uzorkovanja prethodna dva uzorka. Posebno je sličan uzorku 6523 jer su lokacije uzorkovanja u neposrednoj blizini. Kromatogram i tablica vidljivi su na Slici 5.13.

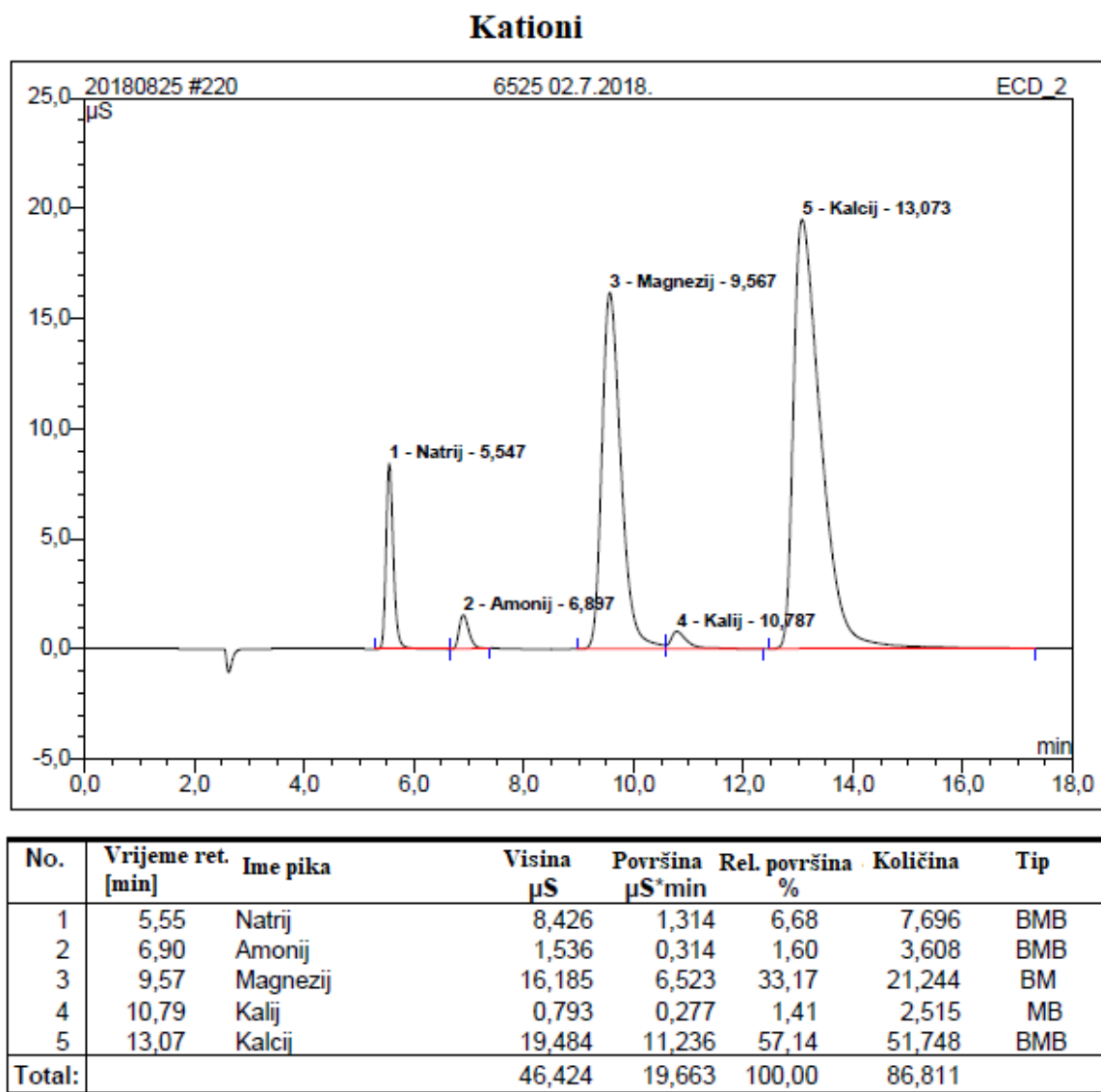
Anioni



No.	Vrijeme ret. [min]	Ime pika	Visina μS	Površina $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Rel. površina %	Količina	Tip
1	4,27	Florid	0,298	0,084	7,67	0,554	BMB
2	4,98	n.a.	0,047	0,008	0,74	n.a.	Rd
3	6,34	Klorid	2,674	0,500	45,82	4,641	BMB
4	10,52	Nitrat	0,042	0,015	1,33	0,270	BMB
5	13,74	Fosfat	0,075	0,050	4,56	1,866	BM
6	15,71	Sulfat	0,816	0,435	39,88	6,103	MB
Total:			3,953	1,091	100,00	13,434	

Slika 5.13. Anioni u uzorku 6525

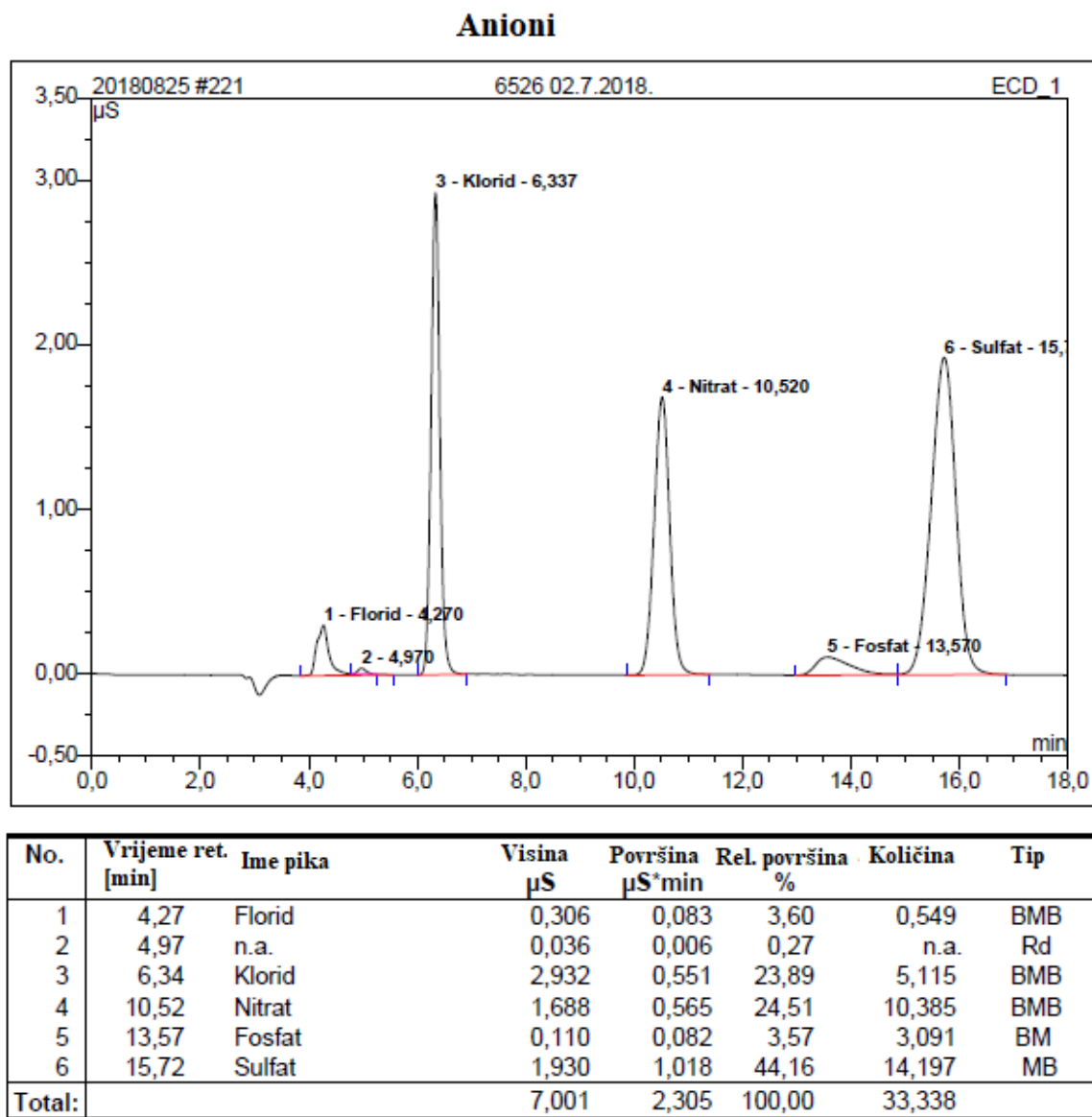
Najviše koncentracije imaju kalcijevi i magnezijevi kationi. U dosta nižim koncentracijama javljaju se natrijev, amonijev i kalijev ion. Iako se lokacija uzorkovanja nalazi vrlo blizu lokacije uzimanja uzorka 6523, ovdje se ne javlja litijev kation, a koncentracije kalcijevih i magnezijevih kationa su više. Kromatogram i tablica vidljivi su na Slici 5.14.



Slika 5.14. Kationi u uzorku 6525

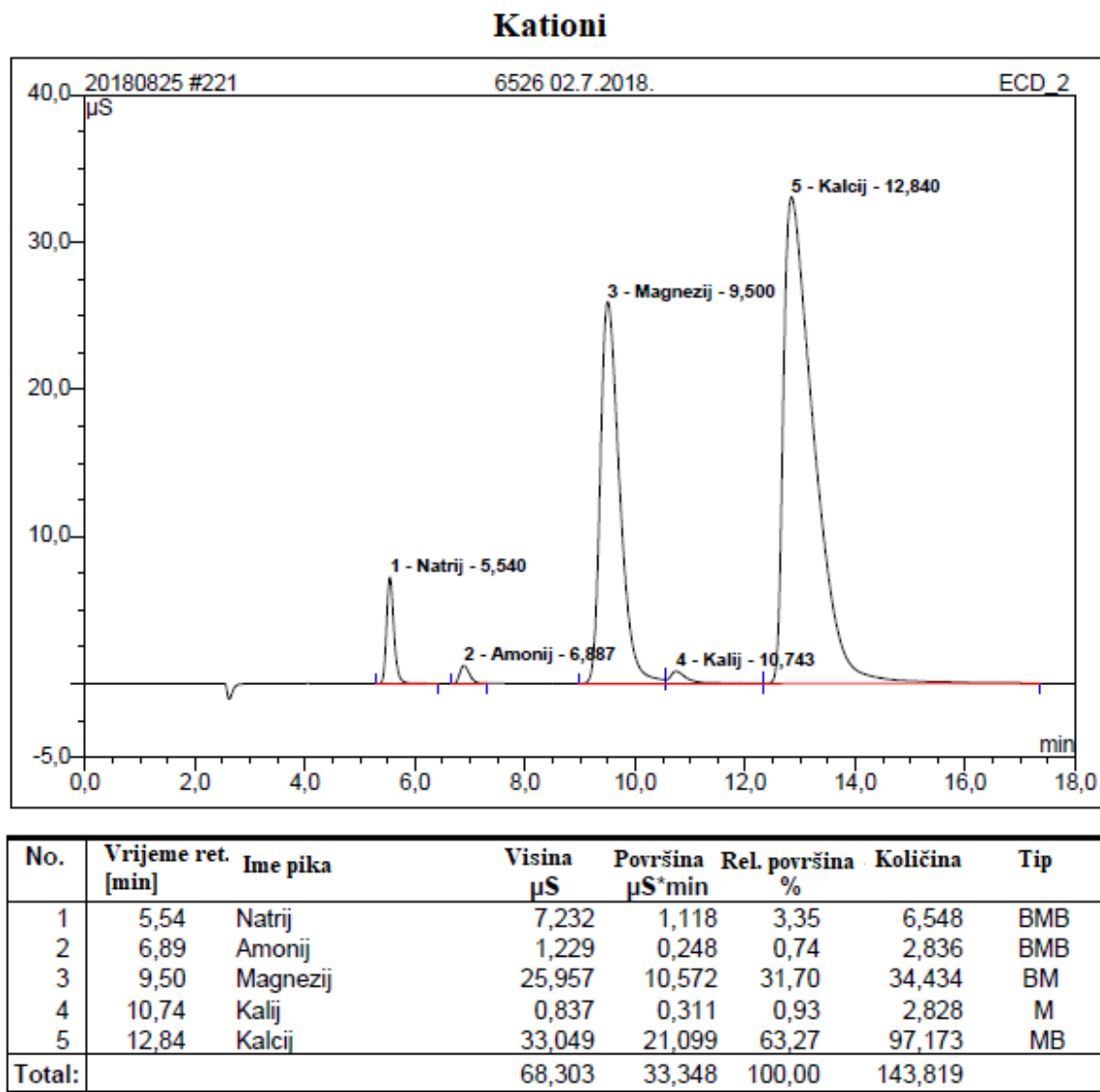
Uzorak 6526

Najviše koncentracije imaju sulfatni i nitratni anioni. U nešto nižim koncentracijama javljaju se kloridni i fosfatni anioni, a u najmanjim fluoridni. Ovaj uzorak uzet je na lokaciji koja se nalazi unutar naselja Jagnjedovec, a u blizini su registrirane poljoprivredne površine, pa je to mogući uzrok povišene koncentracije nitrata. Kromatogram i tablica vidljivi su na Slici 5.16.



Slika 5.16. Anioni u uzorku 6526

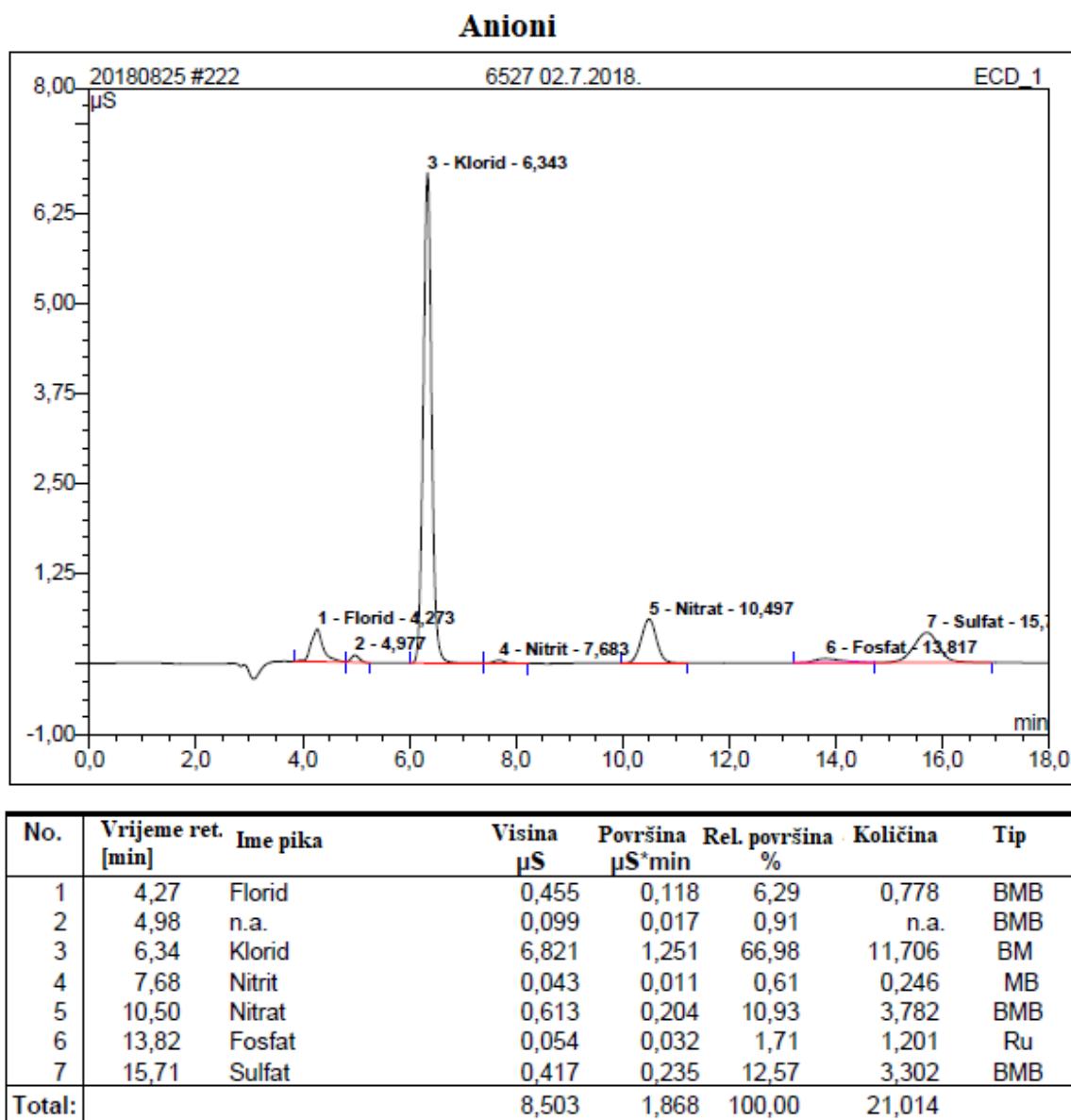
Najdominantniji su kalcijevi i magnezijevi kationi. U dosta nižim koncentracijama javljaju se natrijev, amonijev i kalijev kation. Sadržaj kationa u ovom uzorku vode sličan je sadržaju kationa u uzorku 6525. Kromatogram i tablica vidljivi su na Slici 5.17.



Slika 5.17. Kationi u uzorku 6526

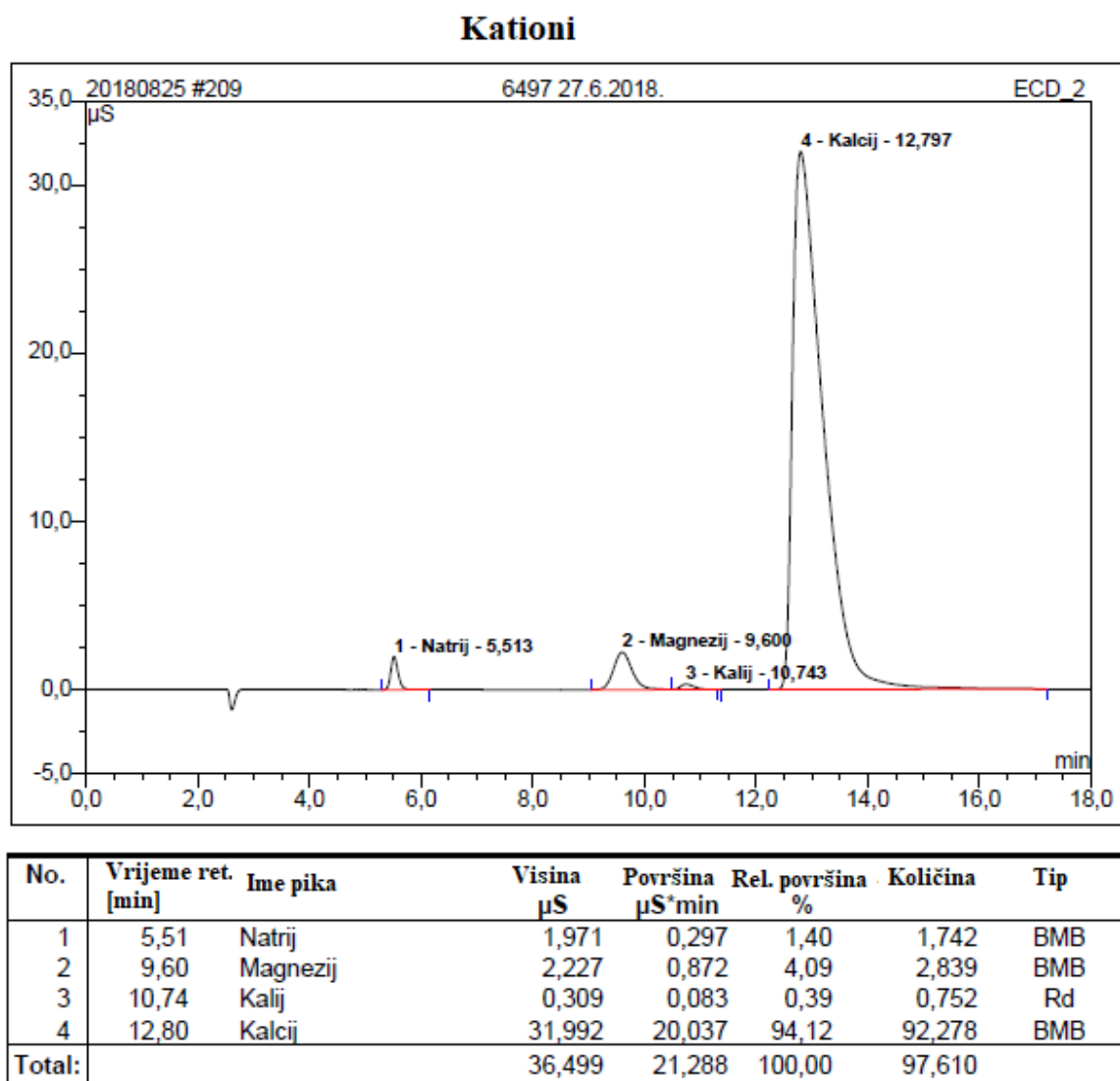
Uzorak 6527

Kloridni anioni su najzastupljenija anionska vrsta u ovom uzorku. Nitratni, sulfatni i fosfatni anioni javljaju se u nižim koncentracijama. U najnižim koncentracijama javlja se fluoridni anion. Također, ovo je jedini uzorak u kojem se pojavljuju nitritni anioni u vrlo niskim koncentracijama. Kromatogram i tablica vidljivi su na slici 5.18.



Slika 5.18. Anioni u uzorku 6527

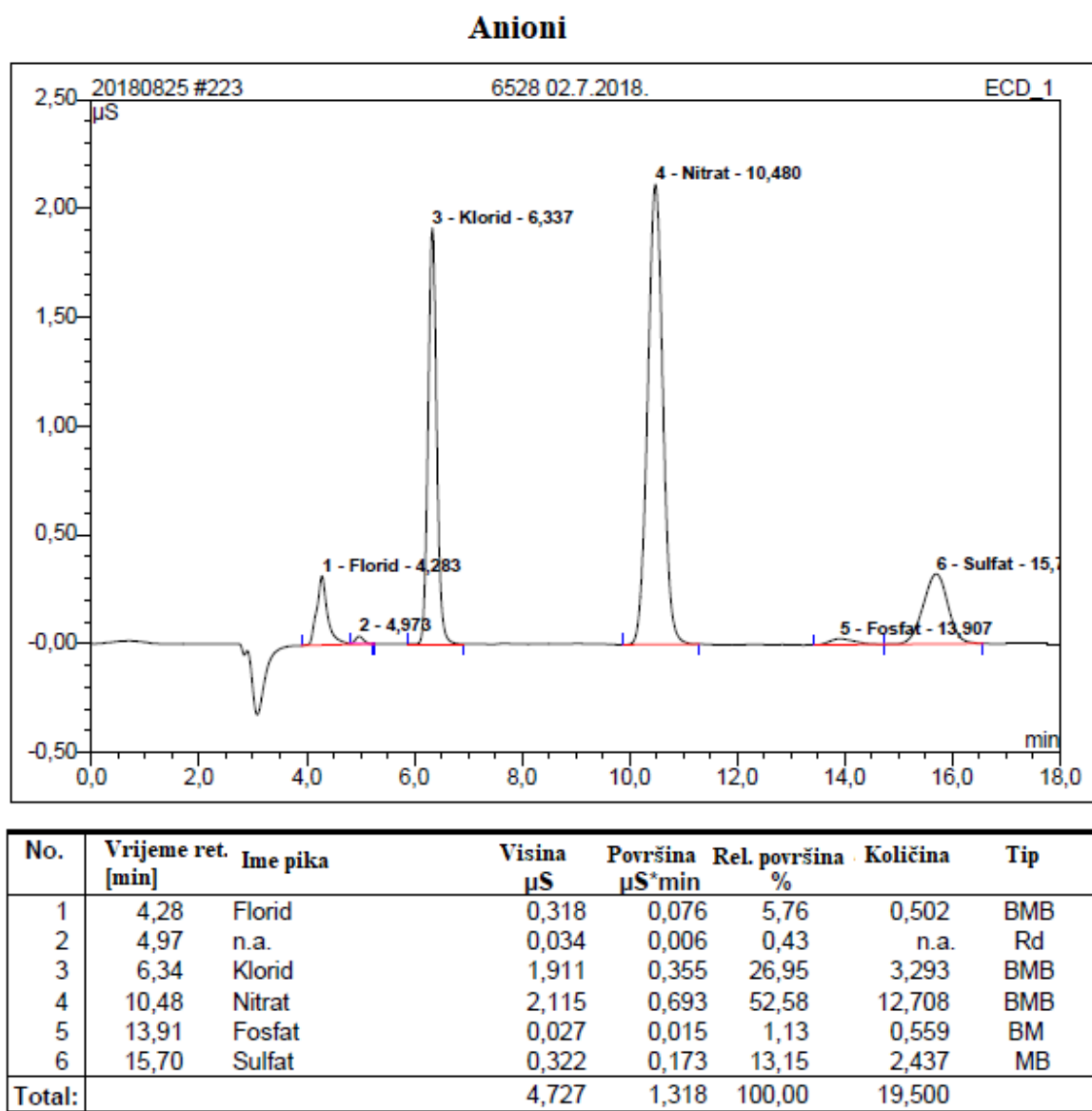
U najvišim koncentracijama pojavljuju se kalcijevi kationi. U dosta nižim koncentracijama ima magnezijevih i natrijevih kationa, dok najmanje ima kalijevih kationa. U ovom uzorku se, za razliku od prethodnih, ne javljaju amonijevi kationi. Kromatogram i tablica vidljivi su na Slici 5.19.



Slika 5.19. Kationi u uzorku 6527

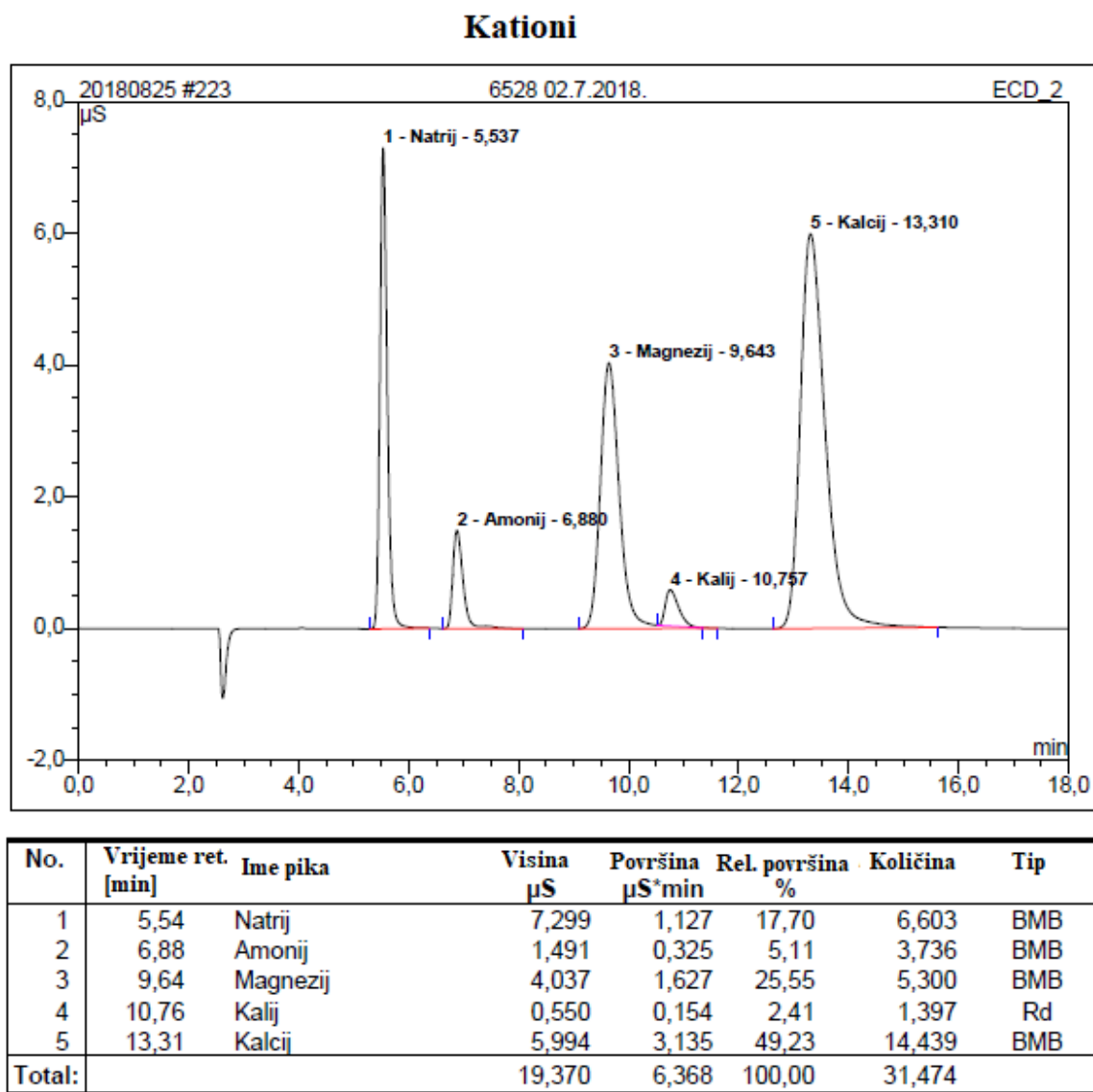
Uzorak 6528

Najdominantniji anioni su nitrati. U nešto nižim koncentracijama javljaju se sulfat i klorid, a u najnižim fosfati i fluoridi. Nitrati se u ovom uzorku javljaju u višim koncentracijama nego u ostalim uzorcima. Kromatogram i tablica vidljivi su na Slici 5.20.



Slika 5.20. Anioni u uzorku 6528

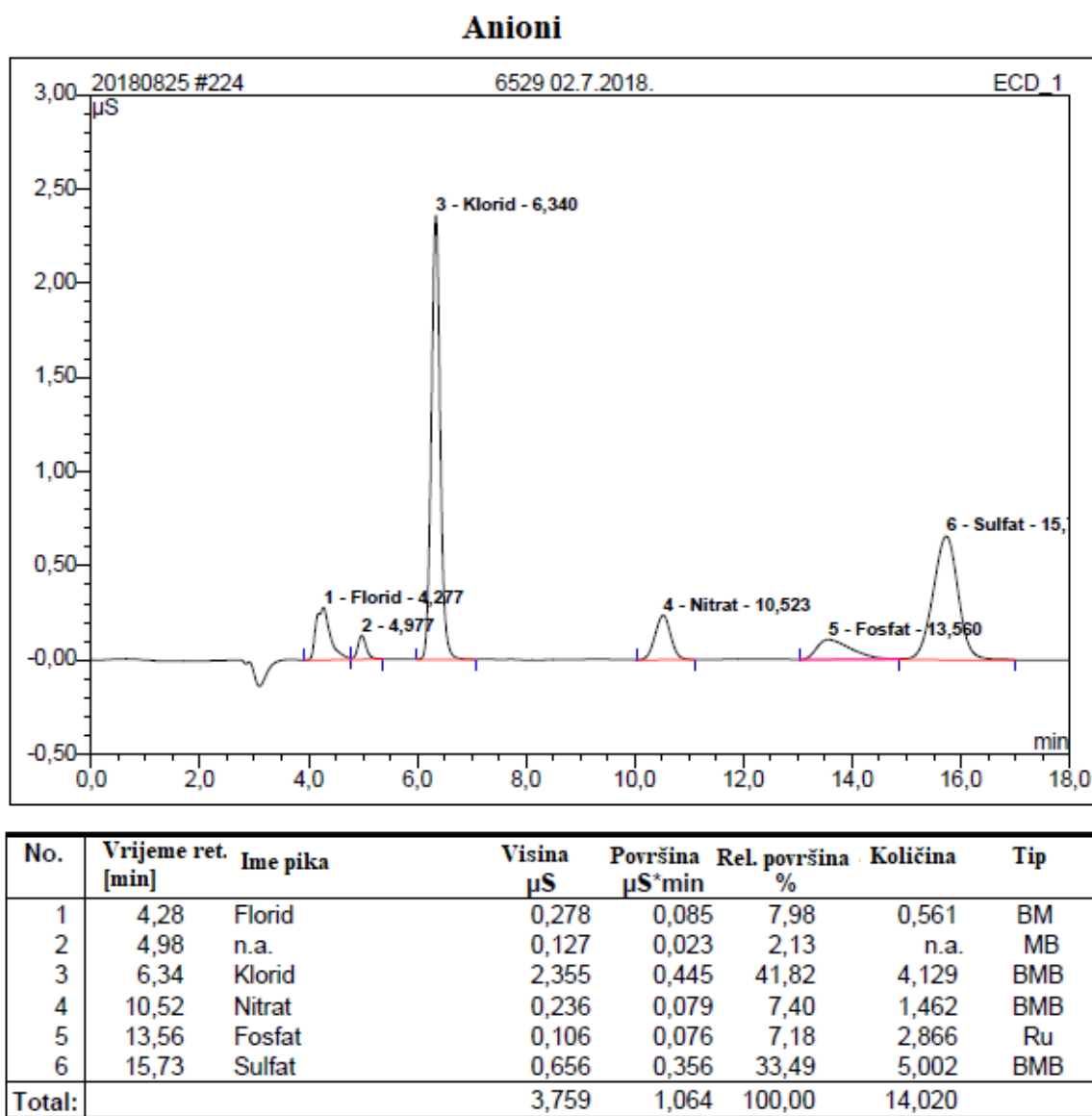
I ovdje su zabilježene najviše koncentracije kalcijevih iona, a slijede ih natrijevi, magnezijevi i amonijevi kationi. U najnižim koncentracijama javljaju se kalijevi kationi. U ovom uzorku zabilježene su nešto niže koncentracije kalcijevih iona od ostalih uzoraka. Kromatogram i tablica vidljivi su na slici 5.21.



Slika 5.21. Kationi u uzorku 6528

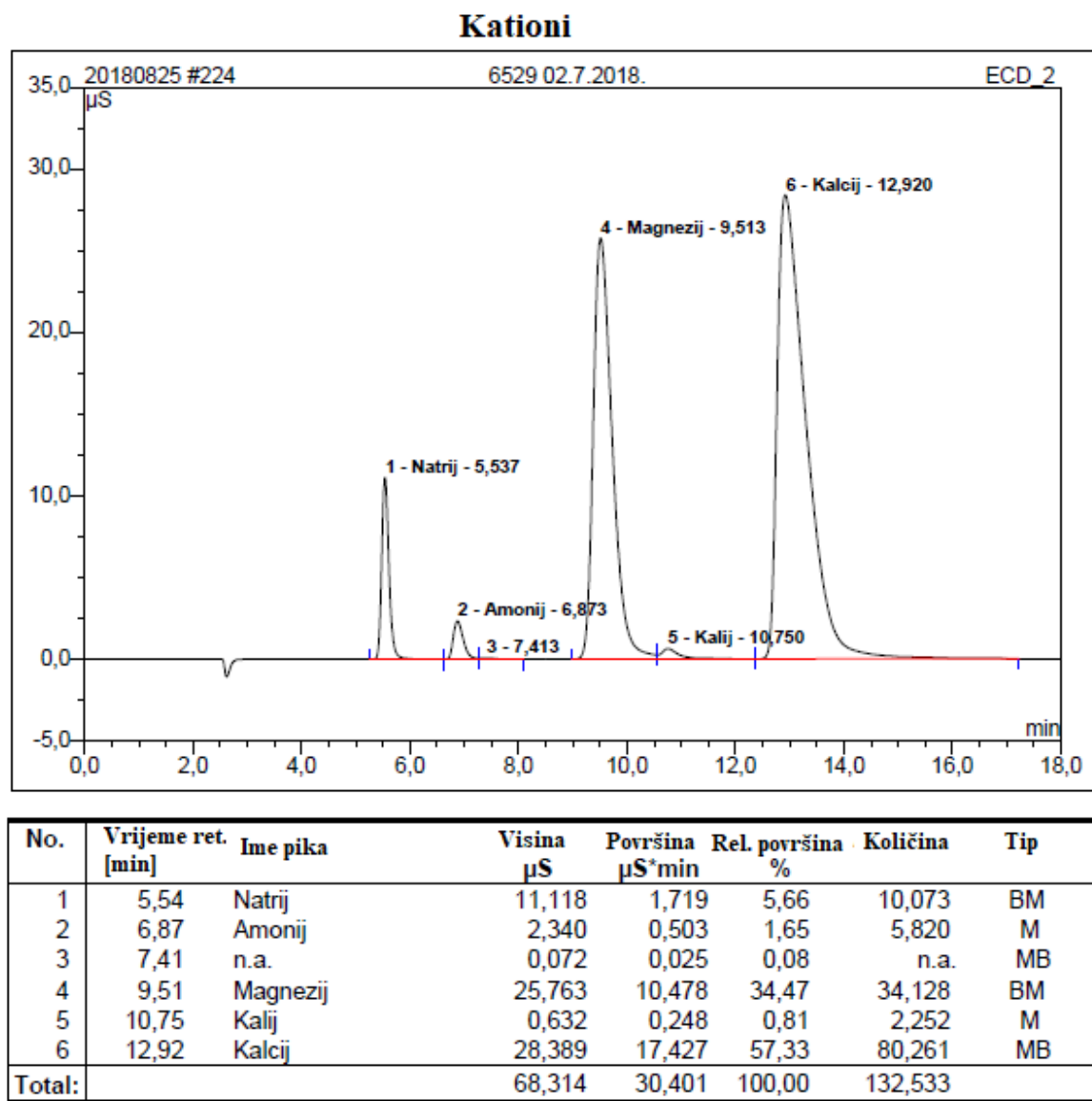
Uzorak 6529

U ovom uzorku zabilježene su najviše koncentracije sulfatnih i kloridnih aniona, a nešto manje fosfatnih i nitratnih. U najmanjim količinama javljaju se fluoridni anioni. U ovom uzorku, razlike u koncentracijama između pojedinih aniona su manje. Kromatogram i tablica vidljivi su na Slici 5.22.



Slika 5.22. Anioni u uzorku 6529

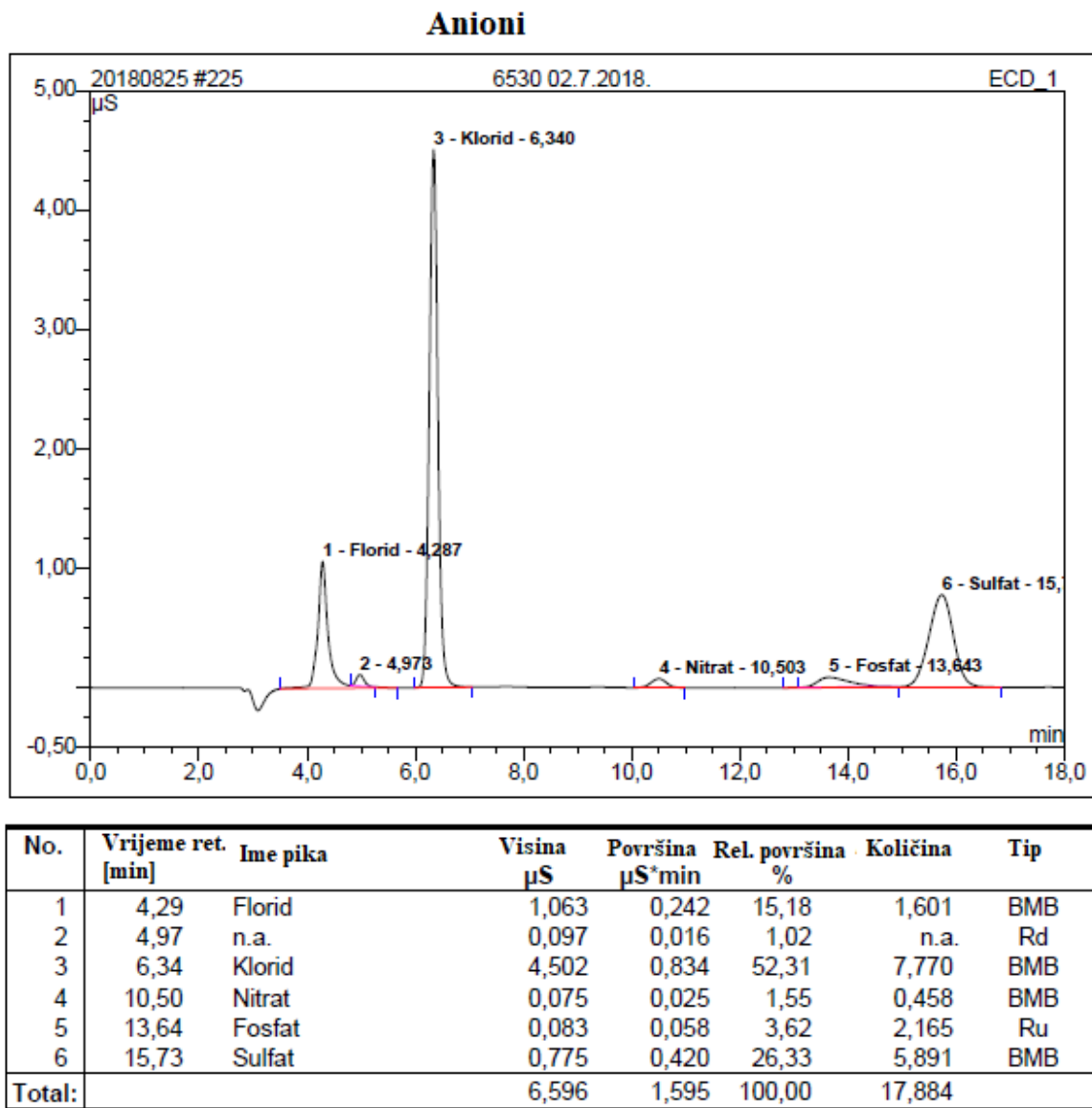
Kalcijevi i magnezijevi kationi zastupljeni su u najvišim koncentracijama. Natrijev ion zastupljen je u nešto nižim koncentracijama, a u najnižim amonijevi i kalijev kationi. Kromatogram i tablica vidljivi su na Slici 5.23.



Slika 5.23. Kationi u uzorku 6529

Uzorak 6530

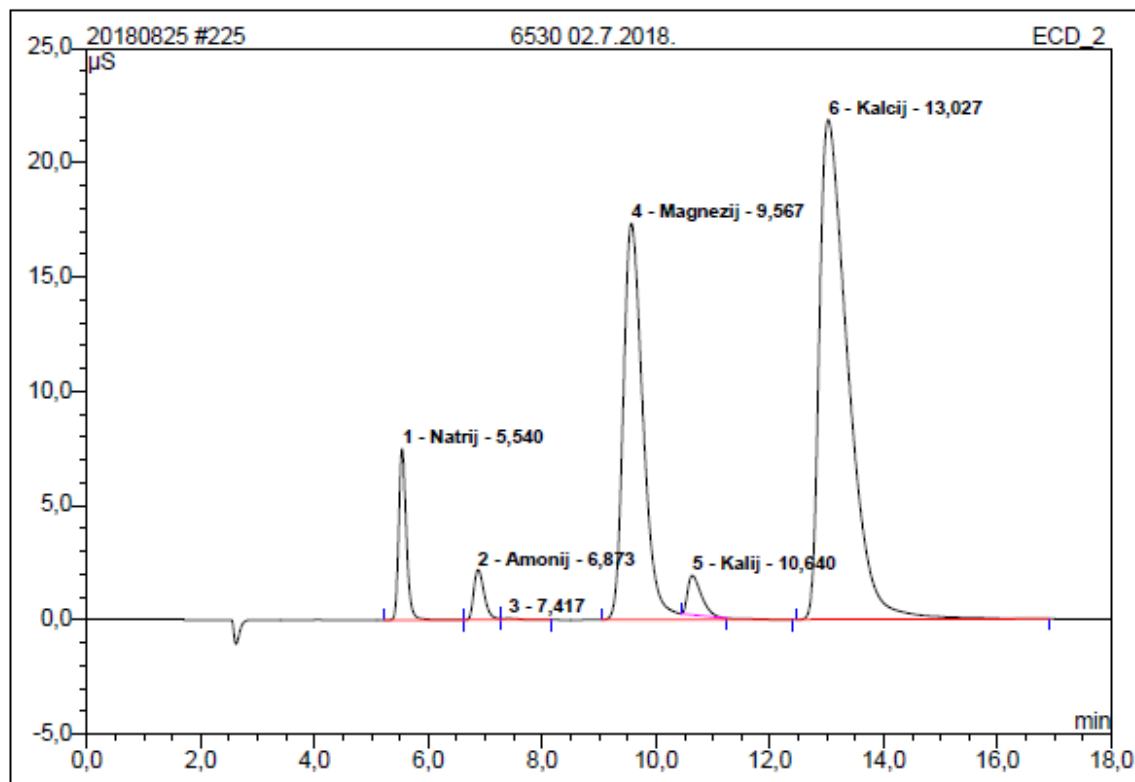
Najzastupljeniji anioni su kloridi i sulfati. U nešto manjim koncentracijama javljaju se fosfati i fluoridi. U najmanjoj koncentraciji javljaju se nitrati. Kromatograf i tablica vidljivi su na Slici 5.24.



Slika 5.24. Anioni u uzorku 6530

Kalcijevi i magnezijevi kationi su najdominantniji u ovom uzorku. Natrijevi, amonijevi i kalijevi kationi se javljaju u puno nižim koncentracijama. Sastav kationa u ovom uzorku sličan je sastavu kationa kao u većini drugih uzoraka. Kromatogram i tablica vidljivi

Kationi



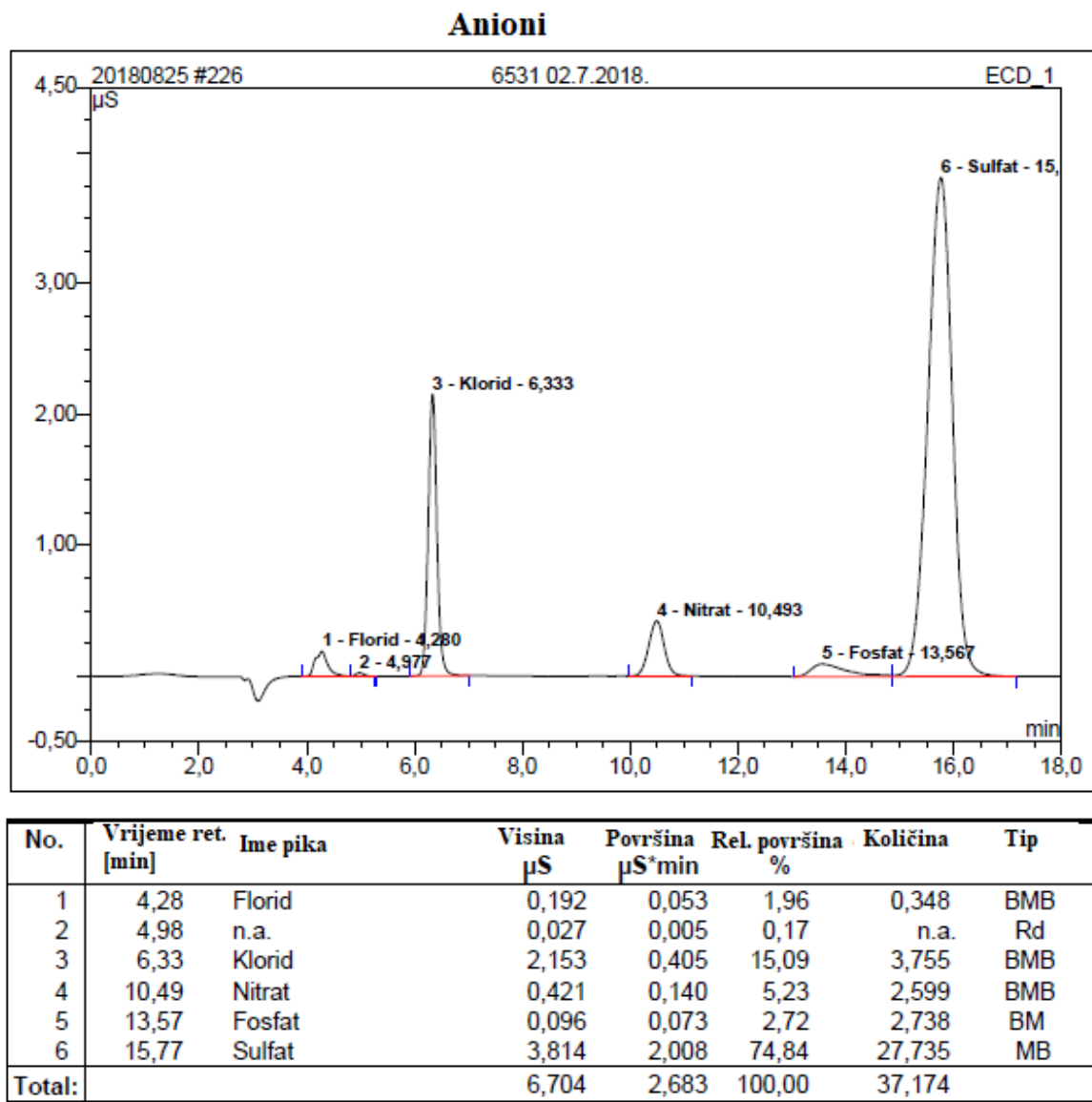
No.	Vrijeme ret. [min]	Ime pika	Visina μS	Površina $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Rel. površina %	Količina	Tip
1	5,54	Natrij	7,489	1,161	5,29	6,803	BM
2	6,87	Amonij	2,195	0,470	2,14	5,431	M
3	7,42	n.a.	0,069	0,024	0,11	n.a.	MB
4	9,57	Magnezij	17,343	7,089	32,28	23,089	BMB
5	10,64	Kalij	1,721	0,478	2,18	4,345	Rd
6	13,03	Kalcij	21,872	12,740	58,01	58,675	BMB
Total:			50,690	21,962	100,00	98,343	

su na Slici 5.25.

Slika 5.25. Kationi u uzorku 6530

Uzorak 6531

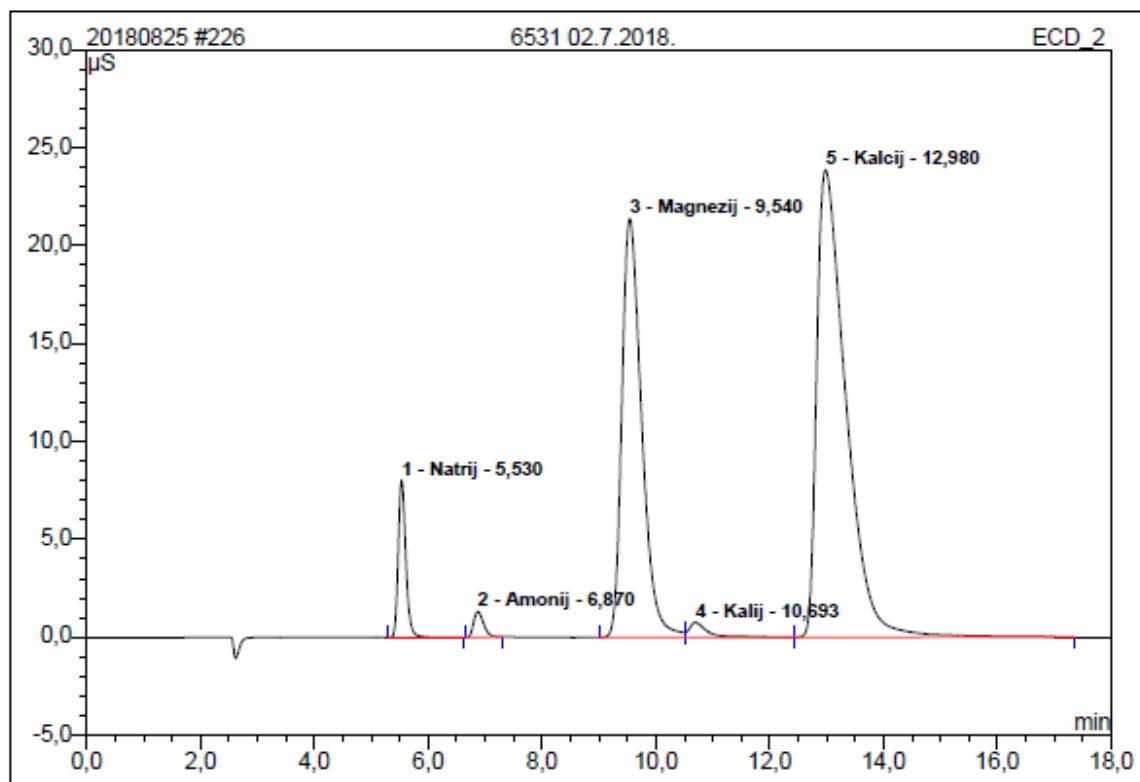
Sulfatni anioni pojavljuju se u najvišim koncentracijama u ovom uzorku. Kloridi, nitrati i fosfati javljaju se u dosta nižim koncentracijama, a u najnižim se javljaju fluoridi. Kromatogram i tablica vidljivi su na slici 5.26.



Slika 5.26. Anioni u uzorku 6531

U najvišim koncentracijama ponovno se javljaju kalcijevi i magnezijevi kationi. Slijede ih natrijevi kationi, a u manjim količinama ima i amonijevih i kalijevih kationa. Prema tome, kationski sastav sličan je kationskom sastavu prisutnom u drugim uzorcima. Kromatogram i tablica vidljivi su na slici 5.27.

Kationi

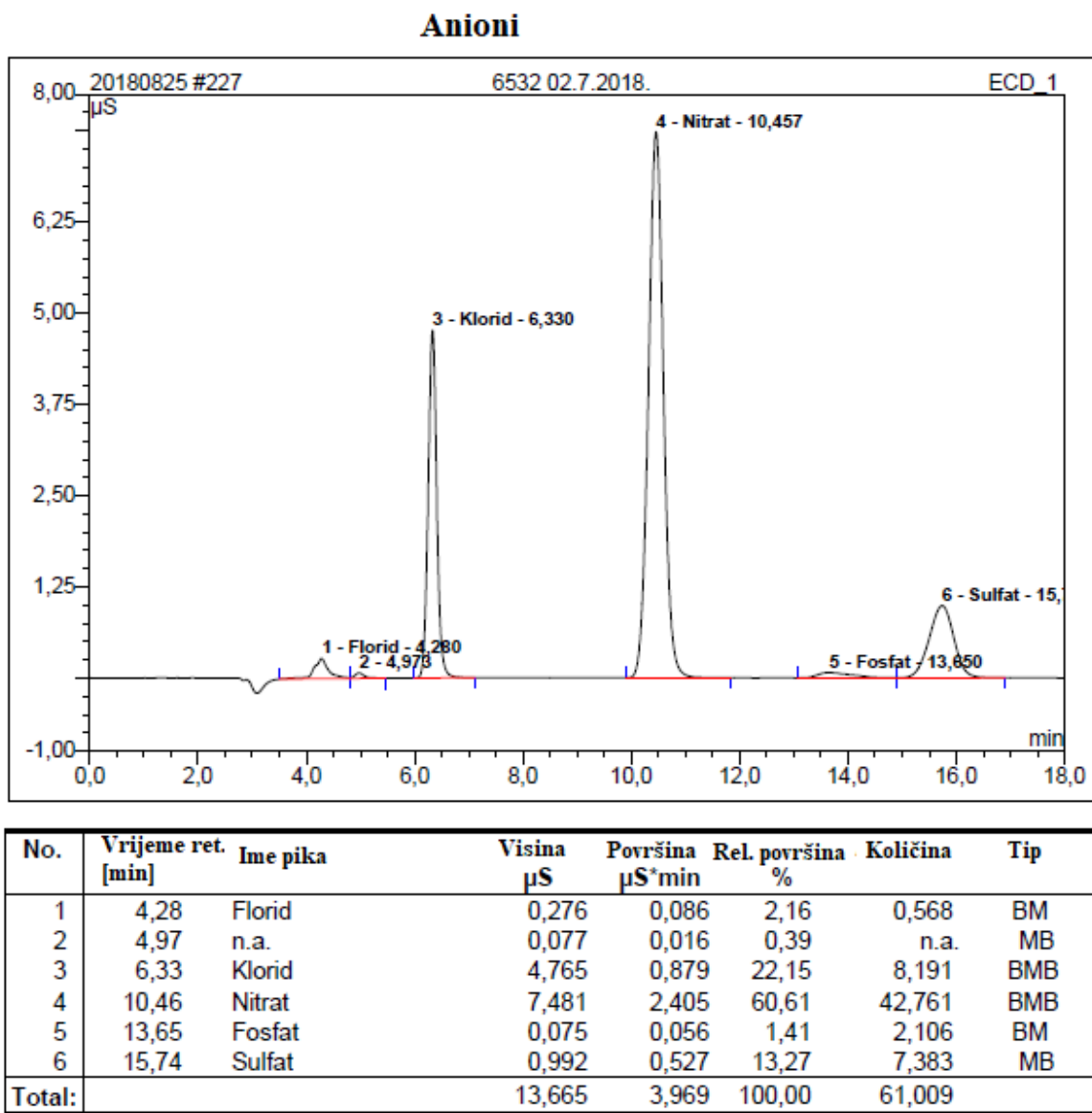


No.	Vrijeme ret. [min]	Ime pika	Visina μS	Površina $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Rel. površina %	Količina	Tip
1	5,53	Natrij	8,037	1,242	5,06	7,280	BMB
2	6,87	Amonij	1,319	0,265	1,08	3,040	BMB
3	9,54	Magnezij	21,378	8,609	35,06	28,040	BM
4	10,69	Kalij	0,766	0,290	1,18	2,639	M
5	12,98	Kalcij	23,862	14,146	57,61	65,148	MB
Total:			55,362	24,553	100,00	106,146	

Slika 5.27. Kationi u uzorku 6531

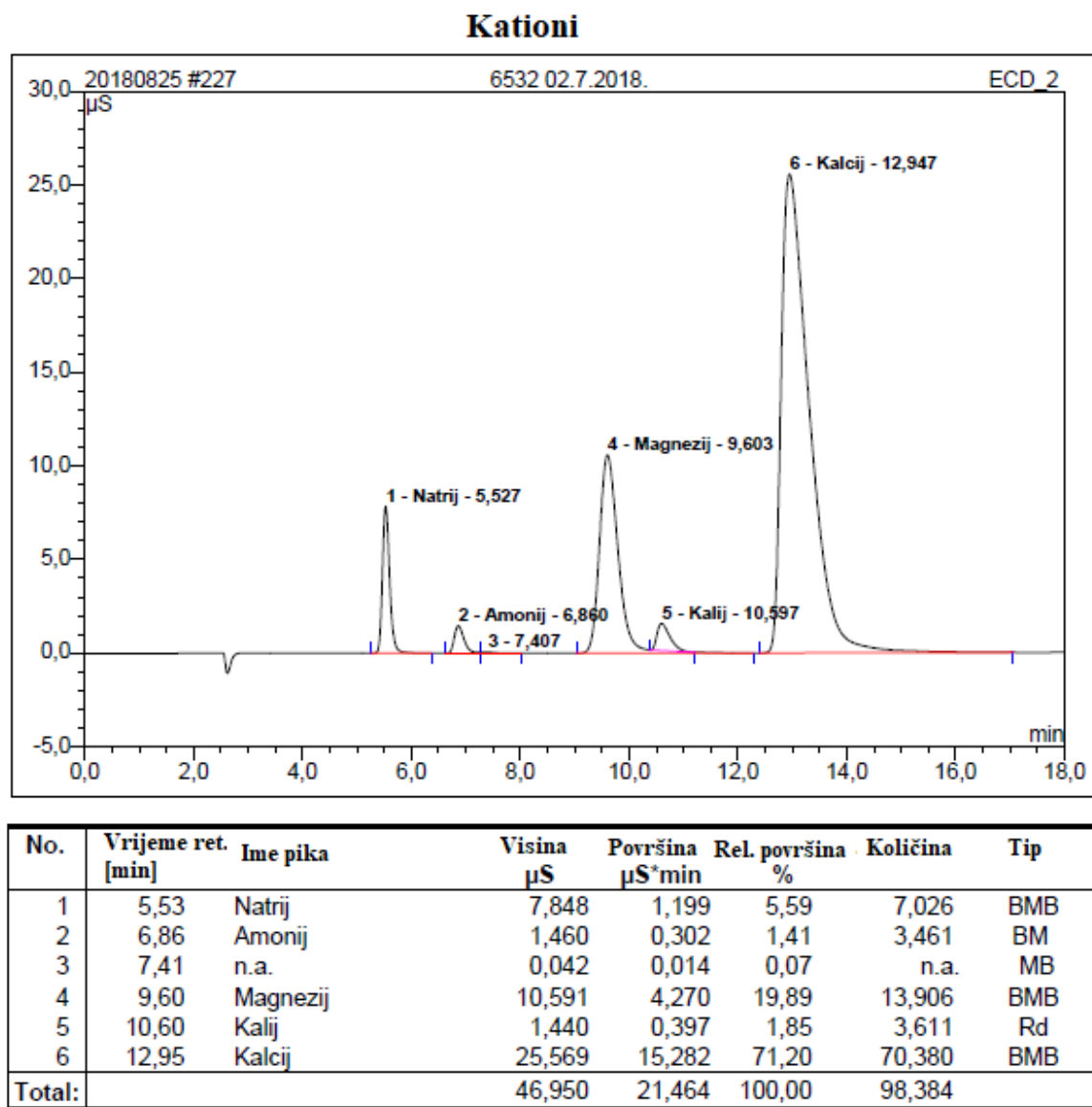
Uzorak 6532

Najviše koncentracije aniona pripadaju nitratima, a znatno niže sulfatima i kloridima. Najmanje ima fosfata i fluorida. Kromatogram i tablica vidljivi su na Slici 5.28.



Slika 5.28. Anioni u uzorku 6532

Zabilježene su najviše koncentracije kalcijevih i magnezijevih kationa. Zabilježene su i visoke koncentracije natrija, a najmanje ima amonijevih i kalijevih kationa. Kromatogram i tablica prikazani su na Slici 5.29.



Slika 5.29. Kationi u uzorku 6532

5.3. Provjera ionske ravnoteže iz podataka aniona i kationa

Postupak provjere ionske ravnoteže iz podataka glavnih aniona i kationa proveden je radi provjere točnosti kemijskih analiza, korištenih u ovom radu. Budući da su koncentracije aniona i kationa određene pomoću titracije i ionske kromatografije, postupak se može provesti pretvorbom jedinica koncentracije iz mg/L u meq/L, što se radi dijeljenjem koncentracije u mg/L s ekvivalentom ravnoteže molekulske mase i valencije. Ekvivalent se dobiva dijeljenjem molekulske mase iona s njegovom valencijom. Nakon toga, potrebno je izračunati miliekvivalent koji se dobiva dijeljenjem koncentracije iona s ekvivalentom. Sume miliekvivalenata kationa i aniona koriste se u izvedenoj formuli pomoću koje se određuje postotak razlike između ukupnih koncentracija aniona i kationa:

$$ekvivalent = \frac{M}{valencija} \quad (5.7.)$$

$$miliekvivalent = \frac{c}{ekvivalent} \quad (5.8.)$$

$$\% razlike = 100 \frac{\Sigma kationa - \Sigma aniona}{\Sigma kationa + \Sigma aniona} \quad (5.9.)$$

Pri čemu je M molekulska masa u g/mol, c koncentracija u mg/L, miliekvivalent u meq/L. Prihvatljiva razlika koncentracija aniona i kationa mora biti ispod $\pm 10\%$. U svim uzorcima, osim u uzorku 6523, razlika je bila ispod $\pm 10\%$. Za taj uzorak ponovno je proveden postupak titracije te je nakon uvrštavanja novih rezultata titracije dobivena razlika ispod $\pm 10\%$. Za računanje je korištena programska platforma *Microsoft Excel* kako bi postupak računanja bio brži i pregledniji. Rezultati izračuna postotka razlike vidljivi su u Tablicama 5.3. do 5.12.

Tablica 5.3. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6523

Anioni	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]		
F ⁻	0,512	18,998	1	18,998	0,027		
Cl ⁻	3,496	35,453	1	35,453	0,099		
NO ₃ ⁻	3,773	62,004	1	62,004	0,061		
PO ₄ ³⁻	0,491	94,971	3	31,657	0,016		
SO ₄ ²⁻	6,532	96,062	2	48,031	0,136		
HCO ₃ ⁻	115,476	61,012	1	61,012	1,893		
SUMA Σ					2,231		
						Razlika (%)	-8,76
Kationi	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]		
Li ⁺	0,098	6,941	1	6,941	0,014		
Na ⁺	4,824	22,990	1	22,99	0,210		
NH ₄ ⁺	3,758	18,039	1	18,039	0,208		
Mg ²⁺	7,102	24,305	2	12,1525	0,584		
K ⁺	1,523	39,098	1	39,098	0,039		
Ca ²⁺	16,342	40,078	2	20,039	0,816		
SUMA Σ					1,871		

Tablica 5.4. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6524

Anioni	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]
F ⁻	0,285	18,998	1	18,998	0,015
Cl ⁻	4,773	35,453	1	35,453	0,135
NO ₃ ⁻	0,428	62,004	1	62,004	0,007
PO ₄ ³⁻	2,701	94,971	3	31,657	0,085
SO ₄ ²⁻	8,670	96,062	2	48,031	0,181
HCO ₃ ⁻	489,994	61,012	1	61,012	8,031
				SUMA Σ	8,453
					Razlika (%)
					-3,14
Kationi	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]
Na ⁺	7,844	22,990	1	22,99	0,341
NH ₄ ⁺	4,207	18,039	1	18,039	0,233
Mg ²⁺	37,045	24,305	2	12,1525	3,048
K ⁺	2,423	39,098	1	39,098	0,062
Ca ²⁺	85,237	40,078	2	20,039	4,254
				SUMA Σ	7,938

Tablica 5.5. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6525

Anioni	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]		
F ⁻	0,554	18,998	1	18,998	0,029		
Cl ⁻	4,641	35,453	1	35,453	0,131		
NO ₃ ⁻	0,27	62,004	1	62,004	0,004		
PO ₄ ³⁻	1,866	94,971	3	31,657	0,059		
SO ₄ ²⁻	6,103	96,062	2	48,031	0,127		
HCO ₃ ⁻	290,251	61,012	1	61,012	4,757		
				SUMA Σ	5,108		
						Razlika (%)	-1,77
Kationi	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]		
Na ⁺	7,696	22,99	1	22,990	0,335		
NH ₄ ⁺	3,608	18,039	1	18,039	0,200		
Mg ²⁺	21,244	24,305	2	12,153	1,748		
K ⁺	2,515	39,098	1	39,098	0,064		
Ca ²⁺	51,748	40,078	2	20,039	2,582		
				SUMA Σ	4,930		

Tablica 5.6. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6526

Anioni	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]
F ⁻	0,549	18,998	1	18,998	0,029
Cl ⁻	5,115	35,453	1	35,453	0,144
NO ₃ ⁻	10,385	62,004	1	62,004	0,167
PO ₄ ³⁻	3,091	94,971	3	31,657	0,098
SO ₄ ²⁻	14,197	96,062	2	48,031	0,296
HCO ₃ ⁻	493,115	61,012	1	61,012	8,082
				SUMA Σ	8,816
					Razlika (%)
					-3,64
Kationi	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]
Na ⁺	6,548	22,99	1	22,99	0,285
NH ₄ ⁺	2,836	18,039	1	18,039	0,157
Mg ²⁺	34,434	24,305	2	12,1525	2,833
K ⁺	2,828	39,098	1	39,098	0,072
Ca ²⁺	97,173	40,078	2	20,039	4,849
				SUMA Σ	8,197

Tablica 5.7. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6527

Anioni	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]		
F ⁻	0,778	18,998	1	18,998	0,041		
Cl ⁻	11,706	35,453	1	35,453	0,330		
NO ₂ ⁻	0,246	46,005	1	46,005	0,005		
NO ₃ ⁻	3,782	62,004	1	62,004	0,061		
PO ₄ ³⁻	1,201	94,971	3	31,657	0,038		
SO ₄ ²⁻	3,302	96,062	2	48,031	0,069		
HCO ₃ ⁻	218,469	61,012	1	61,012	3,581		
SUMA Σ					4,125		
						Razlika (%)	8,93
Kationi	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]		
Na ⁺	1,742	22,99	1	22,99	0,076		
Mg ²⁺	2,839	24,305	2	12,1525	0,234		
K ⁺	0,752	39,098	1	39,098	0,019		
Ca ²⁺	92,278	40,078	2	20,039	4,605		
SUMA Σ					4,934		

Tablica 5.8. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6528

Anioni	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]		
F ⁻	0,502	18,998	1	18,998	0,026		
Cl ⁻	3,293	35,453	1	35,453	0,093		
NO ₃ ⁻	12,708	62,004	1	62,004	0,205		
PO ₄ ³⁻	0,559	94,971	3	31,657	0,018		
SO ₄ ²⁻	2,437	96,062	2	48,031	0,051		
HCO ₃ ⁻	99,871	61,012	1	61,012	1,637		
				SUMA Σ	2,030		
						Razlika (%)	9,23
Kationi	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]		
Na ⁺	6,603	22,99	1	22,990	0,287		
NH ₄ ⁺	3,736	18,039	1	18,039	0,207		
Mg ²⁺	5,3	24,305	2	12,153	0,436		
K ⁺	1,397	39,098	1	39,098	0,036		
Ca ²⁺	14,439	40,078	2	20,039	0,721		
				SUMA Σ	1,687		

Tablica 5.9. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6529

Anioni	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]		
F ⁻	0,561	18,998	1	18,998	0,030		
Cl ⁻	4,129	35,453	1	35,453	0,116		
NO ₃ ⁻	1,462	62,004	1	62,004	0,024		
PO ₄ ³⁻	2,866	94,971	3	31,657	0,091		
SO ₄ ²⁻	5,002	96,062	2	48,031	0,104		
HCO ₃ ⁻	483,752	61,012	1	61,012	7,929		
				SUMA Σ	8,293		
						Razlika (%)	-4,15
Kationi	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]		
Na ⁺	10,073	22,99	1	22,990	0,438		
NH ₄ ⁺	5,82	18,039	1	18,039	0,323		
Mg ²⁺	34,128	24,305	2	12,153	2,808		
K ⁺	2,252	39,098	1	39,098	0,058		
Ca ²⁺	80,261	40,078	2	20,039	4,005		
				SUMA Σ	7,632		

Tablica 5.10. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6530

Anioni	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]		
F ⁻	1,601	18,998	1	18,998	0,084		
Cl ⁻	7,77	35,453	1	35,453	0,219		
NO ₃ ⁻	0,458	62,004	1	62,004	0,007		
PO ₄ ³⁻	2,165	94,971	3	31,657	0,068		
SO ₄ ²⁻	5,891	96,062	2	48,031	0,123		
HCO ₃ ⁻	352,671	61,012	1	61,012	5,780		
				SUMA Σ	6,282		
						Razlika (%)	-6,31
Kationi	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]		
Na ⁺	6,803	22,99	1	22,990	0,296		
NH ₄ ⁺	5,431	18,039	1	18,039	0,301		
Mg ²⁺	23,089	24,305	2	12,153	1,900		
K ⁺	4,345	39,098	1	39,098	0,111		
Ca ²⁺	58,675	40,078	2	20,039	2,928		
				SUMA Σ	5,536		

Tablica 5.11. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6531

Anioni	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]	Razlika (%) -3,15	
F ⁻	0,348	18,998	1	18,998	0,018		
Cl ⁻	3,755	35,453	1	35,453	0,106		
NO ₃ ⁻	2,599	62,004	1	62,004	0,042		
PO ₄ ³⁻	2,738	94,971	3	31,657	0,086		
SO ₄ ²⁻	27,735	96,062	2	48,031	0,577		
HCO ₃ ⁻	346,429	61,012	1	61,012	5,678		
SUMA Σ					6,508		
Kationi	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]		
Na ⁺	7,28	22,99	1	22,99	0,317		
NH ₄ ⁺	3,04	18,039	1	18,039	0,169		
Mg ²⁺	28,04	24,305	2	12,1525	2,307		
K ⁺	2,639	39,098	1	39,098	0,067		
Ca ²⁺	65,148	40,078	2	20,039	3,251		
SUMA Σ					6,111		

Tablica 5.12. Rezultati ionske ravnoteže za uzorak 6532

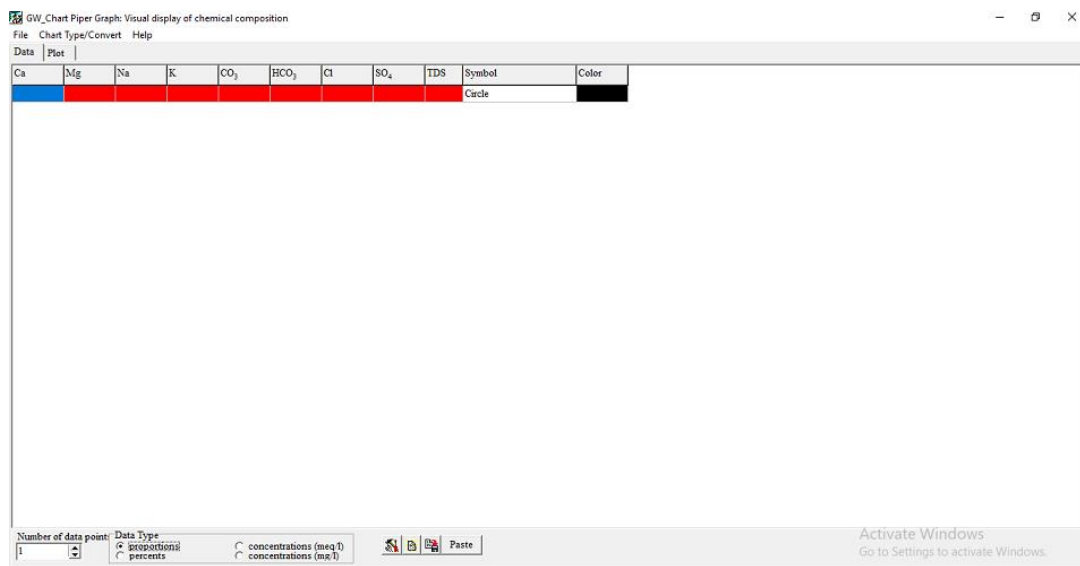
Anioni	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]		
F ⁻	0,568	18,998	1	18,998	0,030		
Cl ⁻	8,191	35,453	1	35,453	0,231		
NO ₃ ⁻	42,761	62,004	1	62,004	0,690		
PO ₄ ³⁻	2,106	94,971	3	31,657	0,067		
SO ₄ ²⁻	7,383	96,062	2	48,031	0,154		
HCO ₃ ⁻	277,767	61,012	1	61,012	4,553		
				SUMA Σ	5,723		
						Razlika (%)	-4,35
Kationi	c [mg/L]	M [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/L]		
Na ⁺	7,026	22,990	1	22,99	0,306		
NH ₄ ⁺	3,461	18,039	1	18,039	0,192		
Mg ²⁺	13,906	24,305	2	12,1525	1,144		
K ⁺	3,611	39,098	1	39,098	0,092		
Ca ²⁺	70,38	40,078	2	20,039	3,512		
				SUMA Σ	5,246		

6. Određivanje hidrokemijskih facijesa

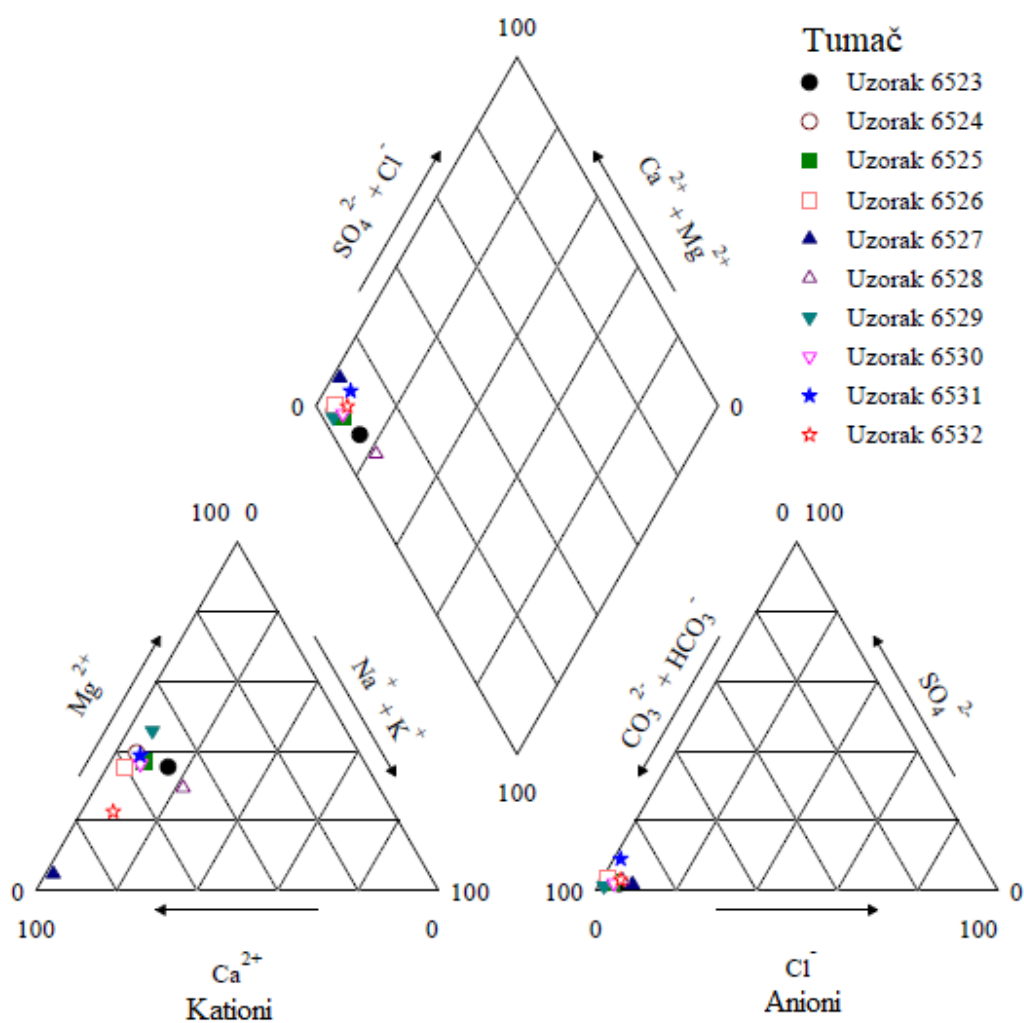
Nakon odrađenih laboratorijskih ispitivanja, dobivene koncentracije iona korištene su za određivanje hidrokemijskih značajki vode. Važnost određivanja hidrokemijskih značajki je dobivanje uvida o vrsti naslaga kroz koje voda teče, budući da tijekom protoka vode kroz stijene dolazi do otapanja minerala i organske tvari, a značajan je i proces ionske zamjene, zbog čega se voda na svom putu od površine terena obogaćuje različitim ionima.

Za određivanje hidrokemijskog facijesa korištena je programska platforma *GW Chart* (USGS, 2000). Ovaj program služi za prikaz značajki pomoću Piperovog dijagrama. Jednostavan je za korištenje, a za dobivanje dijagrama potrebno je upisati koncentracije glavnih iona u podzemnoj vodi, a to su od kationa: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+ te od aniona: HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- i SO_4^{2-} . U program je potrebno upisati i ukupan broj otopljenih tvari. HCO_3^- i CO_3^{2-} predstavljaju ukupan udio karbonatnih odnosno hidrogenkarbonatnih iona, pa se njihove koncentracije ne izražavaju posebno već kao jedna koncentracija. Navedeni ioni su uglavnom prisutni u podzemnoj vodi s relativno velikim udjelima u odnosu na ostale ione (Chebotarev, 1955). U konkretnom slučaju istraživanja opisanih ovim radom, ostali ioni su uglavnom podređeni ili ih praktički nema. Jedinice za unos u tablicu mogu biti postoci, meq/L ili mg/L. U ovom radu, kao jedinice za unos u dijagram korišteni su meq/L. Prikaz sučelja programske platforme *GW Chart* prikazan je na Slici 6.1

Pomoću unesenih podataka određen je kemijski tip vode za svaki pojedini uzorak. Hidrokemijske značajke mogu se odrediti nakon što je određen tip vode s obzirom na sadržaj aniona i kationa. S obzirom na koncentracije kationa, većina uzoraka pripada kalcijsko-magnezijskom tipu vode, a uzorci 6527 i 6532 kalcijском tipu vode. S obzirom na koncentracije aniona, svi uzorci pripadaju hidrogenkarbonatnom tipu vode. Kada se u obzir uzmu i anioni i kationi, iz Piperovog dijagrama vidljivo je da svi uzorci pripadaju kalcijsko-magnezijskog-hidrogenkarbonatnom tipu vode. Jedino uzorak 6528 pripada hidrogenkarbonatnom tipu vode. Piperov dijagram dobiven uvrštavanjem dobivenih koncentracija za sve uzorke vidljiv je na Slici 6.2.



Slika 6.1. Sučelje programske platforme GW Chart



Slika 6.2. Piperov dijagram s podacima za sve uzorke

7. Rasprava

Većina uzoraka ima sličan obrazac raspodjele koncentracija kationa. Od kationa, najviše prevladavaju koncentracije Ca^{2+} kationa, međutim, postoji i dosta velika prisutnost Mg^{2+} kationa. U pravilu, podređeni kationi su Na^+ , K^+ , NH_4^+ i Li^+ . Većina uzoraka na dijagramu ima podjednake koncentracije Ca^{2+} i Mg^{2+} kationa, a jedino uzorak 6527 odskake s puno višim koncentracijama Ca^{2+} kationa. Također, uzorak 6532 ima nešto više koncentracije Ca^{2+} kationa, ali puno niže od uzorka 6527. Razlog višim koncentracijama tog kationa je lokacija izvora na kojem je uzet uzorak, odnosno, voda prolazi kroz naslage prve aluvijalne terase rijeke Drave koje su bogate kalcitičnim materijalom koji potječe iz karbonatnih i klastičnih stijena okolnog brežuljkastog i brdovitog područja (Babić et al, 1978). Ovo je uzrok obogaćenja vode Ca^{2+} i Mg^{2+} kationima. Generalno, svi uzorci imaju više koncentracije ta dva kationa od ostalih, što ukazuje na podrijetlo naslaga iz kojih voda izvire. Uzorak 6528 ima nešto više koncentracije Mg^{2+} kationa od ostalih uzoraka.

Uzorak 6523 je jedini koji sadrži Li^+ kation, a to je moguće zbog minerala u naslagama koji sadrže litij (Lenntech, 1998). Ti minerali su spodumen i lepidolit koji se nalaze u naslagama prve aluvijalne terase rijeke Drave. Te naslage sadrže pijeske i šljunke nastale od magmatskih i metamorfnih stijena alpskog područja kroz koje rijeka Drava protječe (Babić et al, 1978). Uzorci 6523 i 6528 imaju nešto manje koncentracije Ca^{2+} i Mg^{2+} kationa. Uzorak 6532 ne sadrži više koncentracije kationa usprkos očekivanju. Ova lokacija je mjesto kaptaže u kojoj je direktno zahvaćen vodonosni sloj, a nalazi se nizvodnije od ostalih lokacija uzorkovanja. Zbog duljeg zadržavanja vode u podzemlju očekivano je veće obogaćenje vode s ionima. Uzorci 6529, 6530 i 6532 sadrže vrlo niske koncentracije nepoznatog kationa, a to očitavanje nastaje zbog takozvanog repa kromatograma koje uređaj ponekad prikazuje kao zasebni ion.

Visoke koncentracije HCO_3^- aniona u svim uzorcima pridonjele su jednostavnijoj klasifikaciji kemijskog tipa vode. U svim uzorcima, HCO_3^- je dominantan anion s obzirom na ostale anione koji su bitni za klasifikaciju. Zatim slijede: NO_3^- , SO_4^{2-} i Cl^- . Podređeni anioni su: F^- , PO_4^{3-} i NO_2^- . Ovo potvrđuje tvrdnju da je većina naslaga iz kojih voda izvire na ovom području je karbonatnog podrijetla. Uzorci vode najviše sadrže koncentracije Ca^{2+} , Mg^{2+} i HCO_3^- iona. Ti ioni su bili ključni kod određivanja hidrokijskog tipa vode.

U uzorku 6527 može se vidjeti nešto viša koncentracija Cl^- aniona. To bi moglo ukazivati na onečišćenje jer se lokacija uzorkovanja nalazi u neposrednoj blizini lovačkog

doma, iz kojega, vjerojatnom određene količine otpadnih voda odlaze u podzemlje. Uzorak 6531 pokazuje nešto više koncentracije SO_4^{2-} aniona. Uzrok povećanoj koncentraciji sulfata može biti neposredna blizina nekadašnjeg rudnika ugljena lignita u selu Glogovac. Voda prolazi kroz proslojke ugljena i obogaćuje se SO_4^{2-} anionima. Također, brdo koje se nalazi iznad izvora je umjetno, a izgrađeno je od navožene jalovine koja je nastala prilikom eksploatacije ugljena. U ovom području postoji šest proslojaka ugljena koji sadrži 2,19% ukupnog sumpora (Feletar, 1986).

Uzorci 6523, 6525, 6527, 6528 i 6532 sadrže povišene koncentracije NO_3^- aniona s obzirom na ostale uzorke. Generalno, izvori u blizini poljoprivrednih površina, često pokazuju povišene koncentracije nitrata, koji se koriste kao gnojivo u poljoprivredi (Filipović et al, 2013). Iako se lokacije uzorkovanja ne nalaze u neposrednoj blizini stambenih ili poljoprivrednih objekata, ima dosta poljoprivrednih površina u blizini mjesta uzorkovanja, pa uzrok povišenih koncentracija nitrata može biti rezultat poljoprivrednih aktivnosti. Uzorak 6532 sadrži najviše koncentracije nitrata budući da se nalazi unutar sela Glogovac i u blizini više stambenih i vikend objekata. Također, uzorci sadrže vrlo niske koncentracije aniona kojeg uređaj nije prepoznao, jer uređaj nije kalibriran za kvantifikaciju tog iona radi nedostatka kalibracijske otopine. Anion se javlja u svim uzorcima, a potencijalni uzrok može biti acetatni ion koji može nastati raspadom lišća na lokaciji izvora ili zaostali sulfati ili fosfati od prethodnog mjerenja. Prva opcija je vjerojatnija budući da se radi o šumskim izvorima gdje ima puno raspadnutog lišća.

Iako se u konkretnom slučaju radi o relativno homogenom i malom području istraživanja, zabilježene su veće razlike u koncentracijama nekih iona. Dominantne koncentracije Ca^{2+} , Mg^{2+} i HCO_3^- imale su velik utjecaj na definiranje hidrokemijskih tipova vode. Ostali ioni pokazali su se kao podređeni pri definiranju hidrokemijskog tipa vode. Svi uzorci vode definirani su kao kalcijsko-magnezijsko-hidrogenkarbonatni tip vode. Jedino je uzorak 6528, zbog nešto više koncentracije HCO_3^- aniona i nižih koncentracija kalcija i magnezija, definiran kao hidrogenkarbonatni tip vode.

8. Zaključak

Ovaj rad daje generalni uvid o lokacijama i karakteru izvora vode, ali i o tipu vode koja na njima istječe. Određeni su stalni i povremeni izvori na ovom dijelu sjevernih padina Bilogore. Metodama titracije i ionske kromatografije određene su koncentracije iona u vodi, a time je stvorena podloga za određivanje hidrokemijskih značajki vode. Istraživanje se sastojalo od kabinetskog, terenskog i laboratorijskog dijela, a cilj je bio odrediti hidrokemijske značajke vode na izvorima, koji se nalaze na sjevernim padinama Bilogore. Cilj rada bio je i odrediti uzročno-posljedičnu vezu između kemijskog sastava vode na lokacijama izvora te prirodnih i antropogenih uzročnika kemijskog sastava vode. U radu su korištene programske platforme *ArcMap*, *GW Chart*, *MS Excel*, *Avenza Maps* i *Chormeleon*, koje su se pokazale vrlo korisne u ovakvom tipu istraživanja. Ovaj rad također može poslužiti kao podloga za daljnja istraživanja vezana uz hidrologiju ili hidrogeologiju ovog područja.

Iako se radi o izvorima vrlo malih izdašnosti, ipak dolazi do formiranja potoka koji duž svojeg toka tvore aluvijalne nanose u kojima je moguće kaptirati vodu za različite upotrebe. Većina vikend naselja, odnosno vinograda u okolici, nisu priključeni na vodovodnu mrežu, pa se voda iz izvora koristi za navodnjavanje, stočarstvo, ali i kao pitka voda za lokalno stanovništvo. Tome svjedoči velik broj primitivnih kaptaža koje se nalaze u blizini vodotoka na ovom području. Radi se o hladnoj i čistoj vodi koja pruža iznimno osvježanje tijekom ljetnih mjeseci, a prednost je što kaptaže, u principu, ne presušuju niti ljeti. Radi se o čistoj vodi koja se može koristiti za neke namjene, prije svega kao izvor pitke vode.

Neki od izvora nalaze se unutar naselja ili u neposrednoj blizini, pa je vidljiv antropogeni utjecaj na povišene koncentracije nekih iona u vodi. Iako je voda čista i dobra za uporabu s obzirom na koncentracije otopljenih tvari, važno je da se izvori zaštite od daljnjih onečišćivanja kako ne bi postali neupotrebljivi. Tijekom rekognosciranja, čest prizor je bio pronalazak otpada u blizini izvora. Određivanjem hidrokemijskog tipa vode, ovim radom dobiven je uvid u vrstu i podrijetlo naslaga iz kojih voda izvire na ovom području. Radi se većinom o kalcijsko-magnezijsko-hidrogenkarbonatnom tipu i hidrogenkarbonatnom tipu vode, što upućuje da su većina naslaga na ovom području karbonatnog podrijetla. Iako se radi o relativno malim količinama vode s obzirom na obližnji vodonosnik rijeke Drave, važno je da se izvori ne zanemare.

9. Literatura

1. BABIĆ, Ž., ČAKARUN, I., SOKAČ, A., MRAZ, V. (1978): O geologiji kvartarnih naslaga porječja rijeke Drave, *Geološki vjesnik*, 30, 43-61.
2. CHEBOTAREV, I. (1955): Metamorphism of Natural Waters in the Crust of Weathering, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 8, 137-170.
3. FELETAR, D. (1986): Povijesni razvoj i suvremeno značenje vađenja ugljena na podravskoj Bilogori, *Radovi Zavoda za znanstveni rad Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti*, 1, 171-191.
4. FILIPOVIĆ, V., PETOŠIĆ, D., NAKIĆ, Z., BUBALO, M. (2013): Prisutnost nitrata u podzemnim vodama: Izvori i procesi, *Hrvatske Vode*, 84, 119-128.
5. FREEZE, R. A., CHERRY, J.A. (1979): *Groundwater*, Prentice Hall Inc., Englawood Cliffs, 238-254
6. HALLE, R. (2004): *Kemizam i obradba vode*, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 195-203
7. MALVIĆ, T. (1998): Strukturni i tektonski odnosi, te značajke ugljikovodika širega područja naftnog polja Galovac-Pavljani, *Magistarski rad*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 19-24
8. MATOŠ, B. (2014): Neotektonski i recentno aktivni rasjedi na širem području Bilogore i procjena njihovog seizmogenog potencijala, *Doktorska disertacija*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 1-32
9. RUK, D., HORVAT, I., HORVAT, S., PETRAS, Z., NEMČIĆ-JURENEC, S., BRKIĆ, Ž. (2013): Prirodni izvori vode Koprivničkog gorja, *Zbornik radova XVII znanstveno stručnog skupa: Voda i javna vodoopskrba*, Rab, Lopar, 73-78
10. ŠIMUNIĆ, A., HEĆIMOVIĆ, I., AVANIĆ, R. (1994): *Osnovna geološka karta SFR Jugoslavije*, M 1:100 000, list Koprivnica, Geološki Institut, Zagreb.
11. U.S. GEOLOGICAL SURVEY (2000): *GroundWater Chart*, USGS.

Web izvori:

1. DIONEX CORPORATION (2006): ICS-90 Ion Chromatography System Operator's Manual, Dionex Corporation, Printed in United States of America.

URL:

https://www.labmakelaar.com/fjc_documents/4571-31851-08_ics-90_manual_v301.pdf

(13.8.2018.)

2. GEOPORTAL DRŽAVNE GEODETSKE UPRAVE (2018): Digitalna ortofoto karta DOF 1:5 000 i Topografska karta TK25 1:25 000.

URL:

<https://geoportal.dgu.hr/#/menu/podaci-i-servisi>

(3.5.2018.)

3. HANNA INSTRUMENTS (2018): Hanna pH/ORP/Temperature Combo Tester.

URL:

<https://hannainst.com/categories/combo-testers.html>

(9.8.2018.)

4. LENNTECH (1998): Lithium and water: reaction mechanisms, environmental impact and health effects

URL:

<https://www.lenntech.com/periodic/water/lithium/lithium-and-water.htm>

(13.1.2019.)